أساسيات وتطبيقات
أطياف
الأشعة تحت الحمراء

تأليف :

أ. د. محمد عبد القادر محرم

أستاذ الأطياف

المركز القومى للبحوث - القاهرة

دار النشر للجامعات - مصر

الكتاب : أساسيات وتطبيقات أطياف الأشعة تحت الحمراء

المؤلف : أ. د. محمد عبد القادر محرم

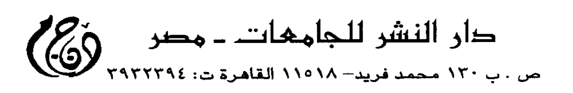
رقم الطبعة : الأولى

تاريخ الإصدار : رمضان ١٤١٩ هـ - يناير ١٩٩٩م

الناشر : دار النشر للجامعات

رقم الإيداع : ١٦٥٦٤ / ٩٨

الترقيم الدولى : I.S.B.N. 977 - 316 - 007 - 6


دار النشر للجامعات - مصر

ص . ب ١٣٠ محمد فريد - ١١٥١٨ القاهرة ت: ٣٩٣٢٣٩٤

أساسيات وتطبيقات
أطياف
الأشعة تحت الحمراء



محتويات الكتاب

بسم الله الرحمن الرحيم

مقدمة المؤلف

عندما فكرت في هذا الكتاب، كان أمامي هدفان رئيسيان، هما التبسيط والتحديث. وقد استثمرت حصيلة البحث والتدريس لأكثر من ثلاثين عاما في مجال الأطياف الجزيئية وتطبيقاتها في تحقيق ذلك. وبذلت قصارى جهدي في اختيار الكلمات العربية البسيطة السهلة الواضحة المعنى للتعبير عن المصطلحات وتبسيط وتوضيح المفاهيم العلمية. ولكي يصل الكتاب الى المستوى اللائق من الحداثة و العصرية راعيت أن يشتمل على العديد من الأفكار العلمية المبتكرة و المفاهيم الحديثة. لذا يحذ ونى الأمل في أن يكون هذا الكتاب ذا فائدة لطلاب الجامعات في الأقسام العلمية وعلى الأخص طلاب الدراسات العليا وللمهندسين والفيزيائيين والكيميائيين والجيولوجيين والصيادلة في قطاعات الإنتاج المختلفة، وكذلك للباحثين في الجامعات ومراكز ومعاهد البحوث والعلماء في الاختصاصات الأخرى الذين لهم الرغبة في التعرف على طيف الأشعة تحت الحمراء، على النحو السريع، وكذلك للقراء غير الفنيين الذين يرغبون في فهم بعض الأمور المتعلقة بتطبيقات طيف الأشعة تحت الحمراء.

تم وضع الكتاب في ستة أبواب يشتمل الباب الأول على المبادئ النظرية الأساسية لطيف الأشعة تحت الحمراء ومناقشاتها، ويعرض الباب الثاني الأجهزة وطرق القياس وتحضير العينات، ويأتي بعد ذلك الباب الثالث الذي يناقش تفسير الأطياف والعوامل المختلفة التي تؤثر على موضع وشدة أشرطة الامتصاص. ويناقش الباب الرابع التحليل الكمي لطيف الأشعة تحت الحمراء و بعد عرض المبادئ الأساسية ومناقشتها وتفسير الأطياف والتحليل الكمي يأتى الباب الخامس الذي يعتبر من أكثر الأبواب جوهرية، حيث يشتمل على التطبيقات المختلفة لطيف الأشعة تحت الحمراء في مجال المواد العضوية وغير العضوية والبلمرات والمواد الحيوية والمعادن. والباب السادس والأخير يقدم عددا كبيرا من الأمثلة المحلولة التي تساعد على فهم واستيعاب ما جاء في الكتاب من النظريات والمفاهيم الأساسية والأجهزة وطرق القياس وتفسير

الأطياف والتطبيقات المختلفة. علاوة على ذلك يأتى ملخص للمراجعة ليذكر القارئ بـــالقوانين والتطبيقات المختلفة.

ولى الشرف والسرور أن أعبر عن عرفاني بالجميل لزوجتي الغالية زميلـــة كفـــاحي للمجهود الوفير الذي بذلته من أجل إخراج هذا الكتاب.

والله ولى التوفيق

المؤلف

الأستاذ الدكتور محمد عبد القادر محرم

الباب الأول

المبادئ النظرية الأساسية
Basic Theoretical Concepts

1:1 الأشعة تحت الحمراء Infrared Radiation

يرجع الفضل في اكتشاف الأشعة تحت الحمراء للعالم وليم هيرشل سنة 1800م الذي لاحظ أثناء قياسه درجة حرارة الألوان المتعاقبة لضوء الشمس الأبيض، النافذ من المنشور الزجاجي، ارتفاعاً طفيفاً في دُرجة حرارة الترمومتر كلما اقترب من نهاية اللون الأحمر، كما لاحظ إرتفاعاً واضحاً في درجة الحرارة عند ما تعدى مستودع الترمومتر حدود اللون الأحمر. أعزى هيرشل هذا الإرتفاع في درجة الحرارة إلى وجود أشعة غير مرئية في المنطقة دون الحمراء وأطلق عليها في بادئ الأمر الأشعة الحرارية والتى تعرف الآن بالأشعة تحت الحمراء Infrared Radiation. التأثير الطبيعي الوحيد الملحوظ لهذه الأشعة حتى الآن هو التأثير الحراري.

يمتد الطول الموجي للأشعة تحت الحمراء من 0.7 ميكرون إلى 1000 ميكرون وهى أشعة غير مرئية يبدأ طولها الموجي حيث تنتهي قدرة العين البشرية على الرؤية [أي عندما تنتهي حساسية العين للضوء المرئي] وينتهي حيث تنتهي الخواص المميزة لها وتبدأ خواص الموجات الميكرونية. مدى حساسية العين البشرية للضوء المرئي يمتد بين اللون البنفسجي وطوله الموجي 400 نانومتر واللون الأحمر وطوله الموجي 800 نانومتر.

$$1A^{\circ} = 10^{-10}m \quad 1nm = 10^{-9}m \quad 1\mu m = 10^{-6}m$$

الأشعة تحت الحمراء جزء من الأشعة الكهرومغناطيسية التي تتكون على التوالي حسب الطول الموجي (كما هو موضح بالجدول 1) من أشعة جاما والأشعة السينية والأشعة

فوق البنفسجية والضوء المرئي و الأشعة تحت الحمراء والموجات الميكرونية ثـــم موجـــات الراديو.

فسر ماكسويل طبيعة هذه الأشعة على أساس نظرية الديناميكا الكهرومغناطيسية، لذلك أطلق عليها الأشعة الكهرومغناطيسية. هذه الأشعة طبقاً لنظرية ماكسويل عبارة عــــن مجـــال كهربائي وأخر مغناطيسي يتعامد كل منهما على الآخر وعلى إتجاه انتشـــار الأشـــعة. تنتشـــر الأشعة على هيئه موجة جيبيه ويرمز لمتجهى المجالين المغناطيسي والكهربائي بالحرفين E, B على التوالي، كما في شكل (1). سرعة انتشار الأشعة في الفراغ لكل المناطق المذكورة ثابتـــة وتعرف بسرعة الضوء ويرمز لها بالرمزc وتساوى:

$$c = 2.997925 \times 10^8 \ m/s$$

جدول (1): مناطق الأشعة الكهرومغناطيسية.

أشعة جاما	أشعة X	الضوء المرئي والأشعة فوق البنفسجية	الأشعة تحت الحمراء	الموجات الميكرونية	الرنين الإلكتروني المغناطيسي e.s.r.	الرنين النووي المغناطيسي n.m.r.
إعادة ترتيب الجسيمات النووية	الانتقال بين المدارات الداخلية للذرة	الانتقال بين المدارات الخارجية للذرة	الانتقال بين مستويات الطاقة التذبذبية	الانتقال بين مستويات الطاقة الدورانية	انعكاس غزل الإلكترون	انعكاس غزل النواة
10^8	10^6 العدد الموجي	cm^{-1}	10^4	100	1	10^{-2}
100 pm	10 nm الطول الموجي		1μm	100 μm	1 cm	10m 100 cm
$3x10^{18}$	$3x10^{16}$ التردد	Hz	$3x10^{14}$	$3x10^{12}$	$3x10^{10}$	$3x10^6$ $3x10^8$
10^9	10^7 الطاقة	joules/mole	10^5	10^3	10	10^3 10^{-1}

وتعرف سرعة الضوء بأنها حاصل ضرب طول الموجة λ (وهى المسافة بين قمتيـــن متتاليتين) والتردد υ (عدد الدورات في الثانية)

$$c = \lambda \upsilon \qquad (1.1)$$

فى القرن التاسع عشر أثبتت الدراسات التي قام بها أينشتين وبلانك وبوهر أنه فـــي كثير من الحالات يمكن اعتبار الأشعة الكهرومغناطيسية سيل من الجسيمات أوالكمات quanta (فوتونات) وتحسب طاقتها E من معادلة بوهر التالية:

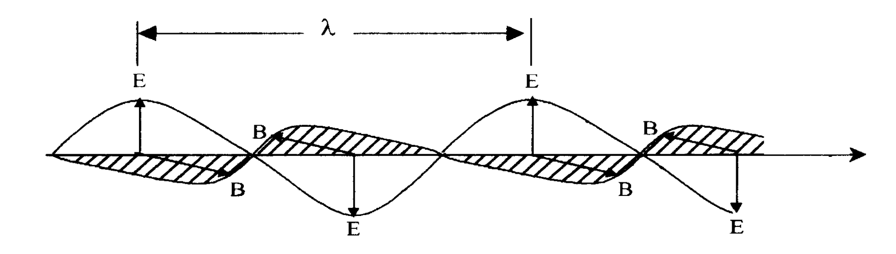
$$E = h\upsilon = hc / \lambda \ \ \text{Joule} \qquad (1.2)$$

حيث h ثابت بلانك = 6.626×10^{-34} جول ثانية

$$E\ (\text{kcal/mol}) = \frac{28.6}{\lambda(\mu)} = \frac{28.6 \times 1000}{\lambda(nm)}$$

$$E\ (\text{KJ/mol}) = \frac{119.7}{\lambda(\mu)} = \frac{119.7 \times 1000}{\lambda(nm)}$$

يلاحظ من هذه العلاقة أنه كلما زاد التردد أو قل الطول الموجي زادت الطاقة التي يعبر عنـــها بالجول.



شكل (1): انتشار الموجات الكهرومغناطيسية.

تشترك الأشعة الكهرومغناطيسية في بعض الخواص منها سرعة الإنتشار في الفضاء وعدم الإنحراف بالمجال الكهربائي أو المغناطيسي وأيضاً تشـــترك فـــي ظـــاهرتي الإنعكـــاس والإنكسار والظواهر الطبيعية المعروفة مثل التداخل والحيود والإستقطاب.

نظراً لاختلاف تردد (أو طول موجة) هذه الأشعة في المناطق المختلفة فإن أشعة كـــل منطقة تتميز بمصادر إشعاع وطرق قياس وتحليل وكشف خاصة بها علاوة علـــى أن طبيعـــة تفاعل الأشعة الكهرومغناطيسية مع المادة تختلف باختلاف خواص أشـــعة كـــل منطقـــة عـــن الأخرى.

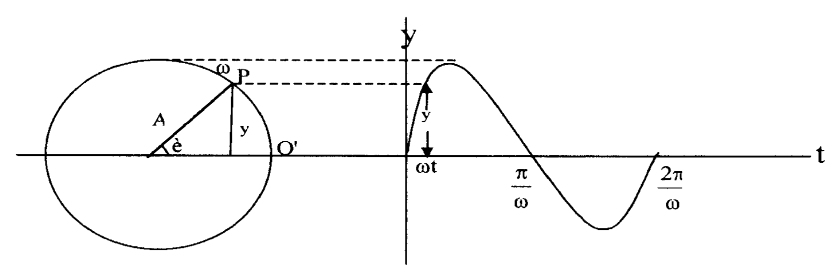
تعتبر الأشعة الكهرومغناطيسية التي يمثل الضوء المرئي جزءا صغيرا واضحاً منــها أمواج توافقية بسيطة تنتشر من المصدر في خطوط مستقيمة إلا إذا عانت انكسارا أو انعكاسا. الموجات التوافقية البسيطة لها خواص الموجة الجيبية والتي تعرف بالعلاقة :

$$y = A \sin \theta = A \sin \omega t \qquad (1.3)$$

حيث y هي الإزاحة ، A القيمة العظمى لها و θ زاوية تتغير من °0 إلــى °360 [أو 0 ، 2π راديان].

يمكن تمثيل الموجة الجيبية بالحركة الدائرية للنقطة P فـــي شـــكل (2). تتحـــرك النقطة P بسرعة زاوية منتظمة $\omega \text{ rad s}^{-1}$ في مسار دائري نصف قطـــره A. نبـــدأ قيـــاس الزمن من لحظة مرور P بالنقطة `O وبعد مرور t ثانية، نتصور أن P قطعت زاوية $\theta = \omega t$ راديان، فتكون المسافة الرأسية التي قطعتها P هي

$$y = A \sin \theta \quad ، \quad y = A \sin \omega t$$



شكل (2): المنحنى الجيبيى للحركة الدورانية لنقطة P تتحرك بسرعة منتظمة ω.

الشكل يوضح العلاقة بين الإزاحة والزمن. بعد زمن $\frac{2\pi}{\omega}$ ثانية تعود P إلى النقطـــة `O وقد دارت دورة كاملة. باستمرار الدوران تتكرر الدورات ويتكرر تبعاً لذلك النموذج المبين بالشكل. في ثانية واحده يتكرر الدوران عدد $\frac{\omega}{2\pi}$ من المرات. يعرف تردد الموجة υ بأنه عدد الدورات $\frac{\omega}{2\pi}$ في الثانية الواحدة ، ووحدة التردد الهيرتز Hz وأبعادها S^{-1} أي مقلوب الثانية.

$$\therefore\ y = A \sin \omega t = A \sin 2\pi \upsilon t \qquad (1.4)$$

تعتبر هذه المعادلة هي المعادلة الأساسية للحركة الموجية و تبين تغير الإزاحة مع الزمن ويعبر عن تغير المسافة مع الزمن بالمعادلة:

$$x = c\,t \qquad (1.5)$$

حيث x هي المسافة المقطوعة في زمن t عند سرعة c. بضم المعادلتين السابقتين نجد:

$$y = A \sin 2\pi \upsilon t = A \sin \frac{2\pi \upsilon x}{c} \qquad (1.6)$$

يمكن كذلك تعريف طول الموجة λ بالمسافة المقطوعة خلال دورة كاملة. عندما تكون السرعة c متر / ثانية وعدد الدورات υ دورة في الثانية يوجد عدد υ موجة في c من الأمتار أي أن:

$$\lambda = c\upsilon$$

$$\lambda = \frac{c}{\upsilon} \text{ meters}$$

$$y = A \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \qquad (1.7)$$

2:1 مناطق الطيف الكهرومغناطيسى Regions of Electromagnetic Radiation

1- منطقة موجات الراديو :

طول الموجة 1cm- 10m و التردد 3×10^{10} - 3×10^{6} Hz . يظهر فيها طيف الرنين النووي المغناطيسي nmr والرنين الإلكتروني المغزلي esr ، ينشأ التغير في الطاقة عن إنعكاس غزل النواة أو الإلكترون. هذا التغير يكون في حدود 0.001 ~ 10 جول لكل مول.

2- منطقة الموجات الميكرونية:

طول الموجة 100 μm - 1cm و التردد 3×10^{12}-3×10^{10} Hz منطقة الطيف الدوراني. الفرق بين مستويات الطاقة في حدود مئات من الجول لكل مول.

3- منطقة الأشعة تحت الحمراء:

طول الموجة $1\mu m$ - $100\ \mu m$ والتردد 3×10^{14} - 3×10^{12} Hz. منطقة الطيف التذبذبي. الفرق بين مستويات الطاقة في حدود 10^4 جول لكل مول.

4-منطقة الضوء المرئي والفوق بنفسجي:

طول الموجة 10 nm - $1\mu m$ والتردد 3×10^{16}- 3×10^{14} Hz . منطقـــة الطيـف الإلكتروني. الفرق بين مستويات طاقة إلكترونات التكافؤ في حدود مئات الكيلوجول لكل مول.

5-منطقة أشعة إكس :

طول الموجة 10 nm إلى 100pm والتردد 3×10^{18} - 3×10^{16} HZ. منطقـــة الطيف الإلكتروني وينشأ عن الإنتقال بين المدارات الداخلية للذرة. يكون الفرق بين مســتويات الطاقة في حدود عشرات الكيلو جول لكل مول.

6-منطقة أشعة جاما :

طول الموجة 1Pm - 100 Pm و التردد 3×10^{20}-3×10^{18} Hz. ينشأ التغير فـــي الطاقة نتيجة إعادة ترتيب الجسيمات النووية .يكون التغير في الطاقة في حدود 10^{11}-10^{9} جول لكل جرام ذرة.

3:1 طيف إمتصاص الأشعة تحت الحمراء Infrared Absorption Spectra

يدعى العلم الذي يدرس التفاعل بين الأشعة الكهرومغناطيسية والمـــادة، علــم الطيف Spectroscopy ، تنشأ جميع الأطياف من الإنتقال بين مستويات الطاقة. ينشـــأ الطيف الجزيىء نتيجة لتغير الطاقة الداخلية للجزيء عندما يمتـــص أو يبعـث أشــعة كهرومغناطيسية بكميات محددة و منفصلة [فوتونات]، طاقة كل منـــها E ويعــبر عــن التغير في الطاقة بالعلاقة :

$$\begin{cases} \Delta E = E_2 - E_1 = h\upsilon \\ = hc / \lambda \end{cases} \qquad (1.8)$$

حيث c = سرعة الأشعة الكهرومغناطيسية في نفس الوسط الذى يقاس فيه الطول الموجي.

ترتبط λ و c بتردد الأشعة الكهرومغناطيسية بالعلاقة $c = \lambda\upsilon$ وتعتمد قيـــم λ و c على طبيعة الوسط الذي تقاس فيه سواء كان فراغا أو هواء . وفى كل حالة تحدد قيمة υ من العلاقة :

υ = (السرعة /طول الموجة) في الهواء = (السرعة /طول الموجة) في الفراغ

فإذا تم قياس الطول الموجي في الهواء (λ هواء) فيمكن تحويله إلى الطول الموجـــي في الفراغ (λ فراغ) بإضافة $\lambda(n-1)$ هواء حيث n هي معامل انكسار الهواء لـــهذا الطـــول الموجي.

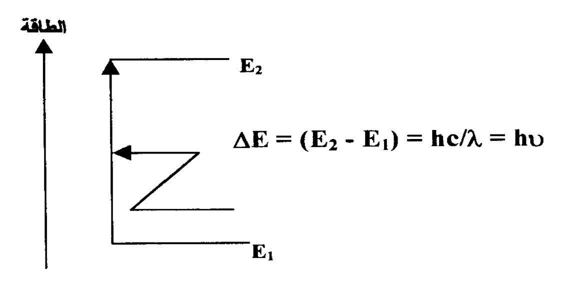
الفرق في الطاقة بين مستويين من مستويات الطاقة الجزيئية مقسوما على ثابت بلانك يساوى عدديا تردد الأشعة. ويعبر عن هذه العلاقة بقانون بوهر.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\upsilon \text{ جول}$$

$$\Delta E = (E_2 - E_1) = hc/\lambda = h\upsilon$$

إذا كان الجزيء عند مستوى الطاقة E_1 فيمكن إثارته الى مستوى طاقة أعلـــى E_2 إذا امتص أشعة كهرومغناطيسية ترددها يساوى $\Delta E /h$ (شكل 3). يسمى الطيف الناتج عن هـــذا الانتقال طيف الامتصاص . أما إذا انتقل الجزيء من مستوى الطاقة E_2 إلى مستوى طاقة أقل E_1 فإنه يبعث أشعة أحادية الطول الموجي ترددها = $\Delta E /h$ ويسمى الطيف في هذه الحالـــة طيف الإنبعاث .

ينقسم طيف الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاثة مناطق حيث تختلف كـــل منطقـــة عـــن الأخرى في مصادر الإشعاع وطرق الكشف عنها وتحليلها ومدى تأثيرها علـــى المـــواد التـــي تتفاعل معها. وتبعاً لذلك تتميز كل منطقة بأهمية خاصة من حيث المعلومات المستخلصة مـــن أطياف امتصاصها. يطلق على هذه المناطق حسب قربها من منطقة طيف الضـــوء المرئـــي: منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة والمنطقة الوسطى والمنطقة البعيدة.



شكل (3): مستويات الطاقة.

منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة Near IR (NIR)

تمتد هذه المنطقة من الطول الموجي 0.75 ميكرون الى 2.5 ميكرون. يستخدم في هذه المنطقة الخلية الكهروضوئية والألواح الفوتوغرافية ويستخدم فيها منشور من الكوارتز أو محزوز حيود لفصل الاطوال الموجية. ويظهر فيها إهتزازات المد الهيدروجينية والموجات المضاعفة (overtones) ومجموع موجتين combination. طيف هذه المنطقة له أهمية خاصة في بعض التحاليل الوصفية والكمية التابعة لمجموعات CH, NH, OH .

منطقة الأشعة تحت الحمراء الوسطى Medium or Fundamental IR

تمتد هذه المنطقة من الطول الموجي 2 ميكرون إلى 25 ميكرون وتقع معظم الاهتزازات الجزيئية للمركبات الكيميائية الهامة في هذه المنطقة. يستخدم فيها المنشور أو محزوز الحيود، يصنع المنشور غالبا من كلوريد الصوديوم Nacl ويستخدم في المنطقة من 1-15 ميكرون . يستخدم بروميد البوتاسيوم KBr أو بروميد السيزيوم CsBr في المنطقة من 15-25 ميكرون ومعظم الاجهزة الحديثة تستخدم محزوز الحيود . مصادر الأشعة تحت الحمراء الشائعة الاستعمال في الأجهزة هي Nernst Glower ويتكون من خليط من أكاسيد الأرض النادرة و يستخدم كذلك Globar وهو عبارة عن قضيب من كاربيد السيليكون Silicon Carbide، كما يستخدم السيراميك المسخن Heated Ceramic. يستخدم الازدواج الحرارى لقياس طاقة الأشعة . في الأجهزة الحديثة يستخدم مقياس التداخل الضوئي لميكلسون

لزيادة قوة تحليل الطيف كما تستخدم الحاسبات الإلكترونية .كما أصبحت الأجهزة أكثر تطـــورا في طريقة تسجيل الطيف.

<u>منطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة</u> Far IR

تمتد من الطول الموجي 25 ميكرون إلى 1000 ميكرون ويستخدم مصبـــاح القـــوس الزئبقى ذو الضغط العالى كمصدر للأشعة ،يستخدم محزوز الحيود حتـــى 700 ميكـــرون ثـــم مقياس التداخل لميكلسون حتى 1000 ميكرون وذلك لفصل الأطوال الموجية، في هذه المنطقـــة يستخدم كشاف جولاى Golay Detector لقياس طاقة الأشعة. البيانات السابقة موضحة فـــي الجدول (2).

يوجد نوعان من مطياف الأشعة تحت الحمراء، الأول هو النوع المعروف منذ استخدام هذه الأجهزة ،يستخدم فيه المنشور أو محزوز الحيود لتحليل أو تفريق الأشعة تحت الحمـــراء الى ترددات منفصلة. في النوع الثاني يستخدم مقياس تداخل الضوء لميكلسون لتكوين نمـــوذج تداخل ويتم فصل الترددات بتحليل هذا النموذج رياضيا باستخدام Fourier Transform.

وبالرغم من شيوع استخدام النوع الأول إلا أن النوع الثاني هو الأحدث ويطلق عليـــه Fourier Transform Spectro photometer FTIR أو Inter pherometric spectrophotometer. ويحتاج كل نوع من هذه الأجهزة الى مصدر للأشعة تحت الحمـــراء وكاشف لقياس شدة الضوء ، وفى كل الحالات يكون مصدر الضـــوء عبـــارة عـــن Nernst Filament or nernst Glower. وهو عبارة عن خليط من أكاسيد Zr, En, Th, Ce, Y أو etc... (Globar (Silicon carbide ,Sic أو مواد سيراميكية.

يستخدم الكاشف لقياس شدة الترددات وهو عبارة عن إزدواج حرارى أو الـــثرموبيل الذى يتكون من عدد من الإزدواجات الحرارية الموصلة على التوالى لتزيد من شدة حساســـية الكاشف للقياس . تستخدم هذه الكاشفات في الأجهزة التي تستخدم المنشور أو محزوز الحيـــود لتحليل الترددات. أما في أجهزة FTIR فإن زيادة حساسية وسرعة التسجيل تتطلب كاشـــفات أكثر دقة وحساسية من الثرموبيل، لذلك تســـتخدم كاشـــفات حراريـــة يســـتخدم فيـــها مـــواد كهروحرارية وأجهزة أشباه موصلات في الحالة الصلبـــة ذات خاصيـــة كهروضوئيـــة مثـــل Mercury Cadmium Telluride (MCT) أوالفوتوفولطية مثل الســـيليكون المطعـــم أو Indium Antimonide (Insb).

جدول (2): مناطق الأشعة تحت الحمراء.

	المنطقة القريبة Near Infrared	المنطقة الوسطى Medium Infrared	المنطقة البعيدة Far Infrared
الطول الموجي	0.75 ميكــــرون- 2.5 ميكرون	2ميكرون – 25 ميكرون	25 ميكرون- 1000 ميكرون
العدد الموجي	4000 - 12000 cm^{-1}	200 - 4000 cm^{-1}	10 - 200 cm^{-1}
مصدر الاشعة	مصباح تنجستن	Nernst Glower, Globar	مصباح القوس الزئبقى ذو الضغط العالى
وحــدة فصـــل الطول الموجي	منشور من الكوارتـــز أو محزوز الحيود	مناشير من Lif,NaCl,KBr أو محزوز الحيود في حالة FTIR يستخدم مقياس التداخل لميكلسون	محــزوز حيـــود حتـــى 700 ميكــرون.ثــم مقيــاس التداخــل لميكلسون Michelson inter Ferometer حتـــــــى 1000 ميكرون ولاتستخدم المناشـــير أو محــزوز الحيــود حتـــى 1000 ميكرون
الكاشف	خلية كهروضوئيـــة مـــن كبريتيد الرصاص	مقيــاس الطاقـــة الإشـــعاعية الحرارية أو الإزدواج الحرارى	Golay Detector كاشف جولاى
المعلومـــــات الهامة	طيف هذه المنطقـــة لـــه أهمية كبيرة في التحليـــل الكمى والوصفى الخـــاص بمجموعـــــات O-H,N-H,C-H ويظهر في هذه المنطقـــة إهـــــتزازات المـــــد الهيدروجينية ومضاعفات الـــترددات الأساســــية ومجموعـــها أو الفـــرق بينها.	تقع معظم الإهتزازت الجزيئيـــة للمركبـــات العضويـــة وغـــــير العضوية في هذه المنطقة .	هذه المنطقة مهمــــة لإهــــتزازات الطاقة الضعيفة للمواد العضويـــة وغير العضوية.

استخدام الحاسبات الآلية

يستخدم الحاسب الآلي لتخزين البيانات والتحكم في أبعاد محــــاور الطيــف الرأســية والأفقية سواء بالتكبير أو التصغير وكذلك إيجاد طيف مادة من طيف خليطها مع مواد أخـــرى

بطريقة الطرح وذلك بطرح طيف المادة النقية من طيف الخليط ويكون الفرق هو طيف المـــادة المطلوبة .

4:1 الوحدات المستخدمة في منطقة الأشعة تحت الحمراء

تعرف سرعة إنتشار الحركة الموجية بالمعادلة التالية:

$$c = \lambda \upsilon$$

حيث λ = طول الموجة بالسنتيمتر

υ = التردد دورة / ثانية

c = سرعة الضوء = 3×10^{10} سنتيمتر / ثانية

يعبر عن λ في منطقة الأشعة تحت الحمراء بالميكرون (μ) . ويطلق عليها حاليا ميكرو مـــتر (μm) حيث

$$1\ \mu = 10^{-3} mm = 10^{-4} cm = 10^{4}\ ^{\circ}A$$

ويعبر عن υ' بعدد الموجات لكل سم أو بالعدد الموجي أى أن:

$$\upsilon' = \upsilon / c$$

وحيث أن أبعاد υ هي دورة لكل ثانية وأبعاد "c" هي سم/ث فتكون أبعاد υ' هي ســـم$^{-1}$ أو (مقلوب السنتيمتر)

وحيث أن $c = \upsilon\lambda$ فإن $1 = \lambda \upsilon'$

آى أن

$$\upsilon' = \frac{1}{\lambda (cm)} = \frac{10^4}{\lambda (\mu)} \quad cm^{-1} \qquad (1.9)$$

يعبر أيضا عن العدد الموجى بوحدة الكايسير Kayser (K) و الكيلوكايسير (KK)

$$1KK = 1000K = 1000\ cm^{-1}$$

5:1 أصل أو منشأ الأطياف الجزيئية Origin of Molecular Spectra

تدور الإلكترونات في مدارات حول النواه كما تدور نوايات الذرات في الجزيء حول مركز الكتلة وكذلك تهتز هذه النوايات على طول المحور الواصل بين مراكزها. يصاحب كل من هذه الحركات طاقة لذلك تكون الطاقة الكلية للجزيء التي يرمز لها بالرمز E_m هي

$$E_m = E_e + E_v + E_r \quad (1.10)$$

حيث E_r الطاقة الدورانية

E_v الطاقة الإهتزازية أو التذبذبية

E_e الطاقة الإلكترونية

هذا بالإضافة إلي طاقة الحركة الإنتقالية للجزيء في الفراغ ومقدارها صغـــير جــدا بالمقارنة بهذه الطاقات لذلك نهمل قيمتها.

علماً بأن :

$$E_e \approx E_v\, 10^3 \approx E_r\, 10^6$$

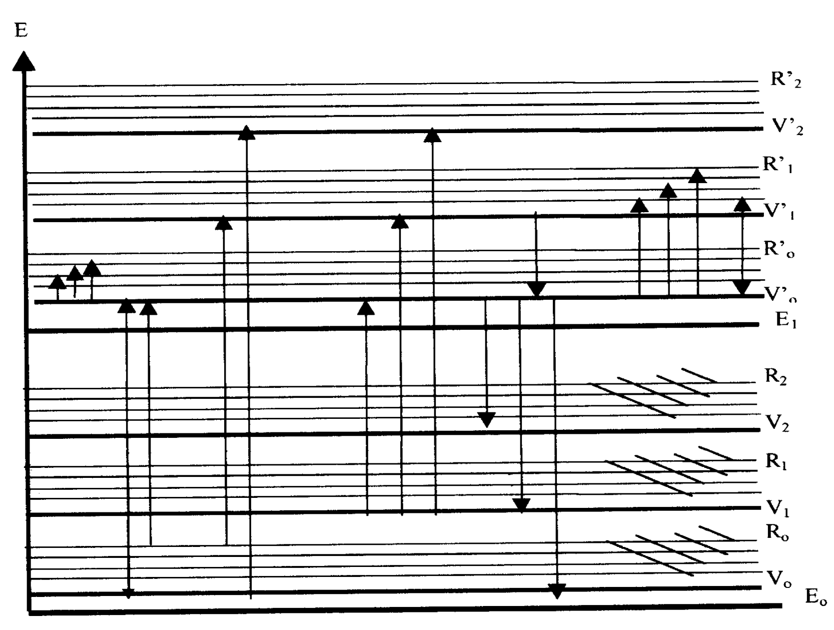
عندما يتعرض الجزيء للأشعة الكهرومغناطيسية وتنتقل طاقتها إليه أى عندما يمتص الجزيء الطاقة الإشعاعية فإن طاقاته السابقة تتغير حسب العلاقة:

$$E = h\upsilon$$

وحيث أن مستويات الطاقة الدورانية قريبة من بعضها نسبيا فإن الإنتقال بيـــن هـــذه المستويات يحدث عند الترددات المنخفضة (من $10cm^{-1}$ الى 10^2cm^{-1}). يقع هذا المدى فـــي منطقة الموجات الميكرونية ومنطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة. تتسع المسافة بين مستويات الطاقة التذبذبية عنها في حالة مستويات الطاقة الدورانية لذلك يحتـــاج الإنتقـــال بيـــن هـــذه المستويات طاقة أكبر أى ترددات أعلى ($10^2\, cm^{-1}$ الي $10^4\ \ cm^{-1}$) وهى منطقـــة الأشـــعة تحت الحمراء. المسافات بين مستويات الطاقة الإلكترونية أكبر من المسافات بيـــن مســـتويات الطاقة الاهتزازية وهذا يستلزم طاقة أكبر للإنتقال بين هذه المستويات الإلكترونية. يظهر الطيف الإلكتروني في المدى من 10^4سم$^{-1}$ إلي10^5سم$^{-1}$ حيث الطيف المرئي وفوق البنفســجي. أي أن الأطياف الدورانية والتذبذبية والإلكترونية تظهر على التوالي في مناطق الموجات الميكرونية و

الأشعة تحت الحمراء البعيدة – الأشعة تحت الحمراء –الضوء المرئي وفوق البنفسجي. يبين شكل (4) مستويات طاقة الجزيء.

يلاحظ أنة إذا إمتص الجزيء أشعة فوق بنفسجية أو مرئية فإن ذلك يغير من طاقاته الإلكترونية والتذبذبية والدورانية، أما إذا إمتص أشعة تحت الحمراء فذلك يغير من طاقاته التذبذبية والدورانية وفى حالة امتصاصه الأشعة تحت الحمراء البعيدة أو موجات ميكرونية فلا تتغير إلا طاقته الدورانية فقط.



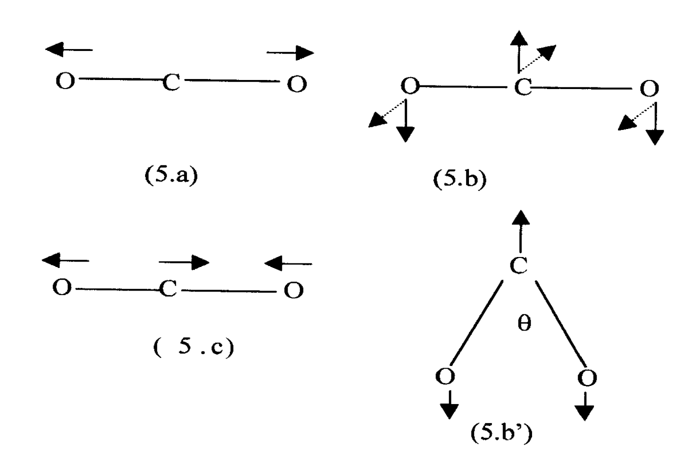
شكل (4): مستويات الطاقة للجزيء.

6:1 طبيعة إمتصاص الأشعة تحت الحمراء Nature of Infrared Absorption

ذرات جزيئات المادة ليست في حالة سكون إذ أنها تتحرك حركة إهتزازية ثابتة حول موضع الاتزان حتى ولو كانت المادة في حالة صلبة وتقترب حرارتها من الصفر المطلق .

تتراوح سعة هذه الاهتزازات بين[10^{-11} – 10^{-12} مترا] بينما تقع تردداتها فى نفس مدى تردد ذبذبات الأشعة تحت الحمراء . فإذا سقطت الأشعة تحت الحمراء على مجموعة جزيئية مهتزة وكان تردد ذبذبة الأشعة الساقطة مساويا لتردد ذبذبة المجموعة المهتزة فإن هذه المجموعة تمتص الطاقة الاشعاعية الساقطة عليها بظاهرة الرنين "بشرط حدوث تغير في عزم ثنائي القطب للمجموعة أثناء التذبذب" ويقال في هذه الحالة أن الذبذبة نشطة للأشعة تحت الحمراء infrared active. إذا لم يحدث تغير في عزم ثنائى القطب للمجموعة أثناء التذبذب فإنها لا تمتص الطاقة الإشعاعية الساقطة عليها و التي لها نفس تردد تذبذبها . ويقال هنا أن الذبذبة غير نشطة للأشعة تحت الحمراء infrared inactive ولكنها تكون نشطة في طيف رامان Raman Spectra. لا يحدث في حالة الجزيئات ثنائية الذرة مثل N_2 ، O_2 ، H_2 والتي ليس لديها أصلا ثنائي قطب أي تغير في عزم ثنائي القطب، لذا فإن هذه الجزيئات لا تمتص ولا تبعث الأشعة تحت الحمراء.

هناك بعض الجزيئات لا يوجد لها ثنائي قطب دائم مثل CO_2 ولكن يمكن أن ينشأ ثنائي قطب عند تذبذبها . وبالرغم من عدم وجود ثنائي قطب دائم لهذا الجزيء إلا أنه يبعث ويمتص الأشعة تحت الحمراء عند تردد الذبذبة اللاتماثلية asymmetrical vibration.



شكل(5) : ذبذبات ثاني أكسيد الكربون CO_2.

1- في حالة ذبذبة المد التماثلية كما في الشكل (5.a) لا يوجد للجزيء عزم ثنائي قطب أثناء التذبذب لأن التغير في عزم الرابطة يتلاشى في حالة جمعه جمعاً متجهاً ومن ثم لا يتوقع ظهور شريط إمتصاص للأشعة تحت الحمراء لهذه الذبذبة.

2- في حالة الشكل (5.b) يكون توزيع الجزيء في البداية خطى ولكن عندما يتذبذب يأخذ الشكل (5.b') ، واضح أن لهذا التوزيع ثنائي قطب.

3- في حالة ذبذبة المد اللاتماثلية كما في الشكل (5.c) نجد أن عزم الرابطة في كل من نصفي الجزيء ليست في نفس الطور وهذا يؤدى إلي أن التغير في عزم ثنائي القطب لا يساوى الصفر. لذلك يعتبر الجزيء نشط للأشعة تحت الحمراء وينشأ عن ذلك شريط إمتصاص.

عموما تمتص الرابطة التساهمية بين الذرات غير المتشابهة الأشعة تحت الحمراء وهذا لا يحدث في حالة الروابط الأيونية. من الأمثلة الهامة للروابط الأيونية التي لا تمتص الأشعة تحت الحمراء كلوريد الصوديوم، بروميد البوتاسيوم ، كلوريد الليثيوم. لهذا السبب تستخدم هذه المواد في صناعة المنشور ونوافذ خلايا السوائل والغازات و في عمل أقراص بروميد البوتاسيوم.

الروابط بين الذرات التي تتكون من جزء تساهمي وآخر أيوني مثل العديد من المركبات العضوية وغير العضوية تمتص الأشعة تحت الحمراء بسبب وجود الرابطة التساهمية فقط. وبصفة عامة جميع المركبات العضوية تمتص الأشعة تحت الحمراء.

7:1 طيف الجزيئات ثنائية الذرة Spectra of Diatomic Molecules

تتحرك كل ذرة من ذرات الجزيئات ثنائية الذرة قربا أو بعدا عن الأخرى في حركة توافقية بسيطة، وتكون الإزاحة عن موضع الإتزان دالة جيبية للزمن. يمكن إختزال حركة الذرتين إلي حركة توافقية لجسيم واحد حول موضع إتزان وهذا هو نموذج الحركة التوافقية للبندول البسيط. في البندول البسيط تتناسب القوة طردياً مع الإزاحة من موضع الإتزان وتكون في إتجاه موضع الإتزان أي أن :

$$F = - kx = m \frac{d^2x}{dt^2} \qquad (1.11)$$

$$\therefore\ m\frac{d^2x}{dt^2} + kx = 0 \qquad (1.12)$$

يسمى ثابت التناسب k بثابت القوة. حل المعادلة التفاضلية هو

$$X = X_o \sin(2\pi\, \upsilon_{osc}\, t + \varphi) \qquad (1.13)$$

حيث أن X_o سعة الذبذبة ، φ = ثابت الطور وتعتمد على الشروط الإبتدائية. وبتفاضل المعادلة السابقة مرتين نحصل على:

$$X^{\cdot\cdot} = -4\,\pi^2\,\upsilon^2\,X_o\ \ \sin(2\pi\,\upsilon_{osc}\,t + \varphi) \qquad (1.14)$$

وبالتعويض في المعادلة السابقة

$$m\,X^{\cdot\cdot} = -\,kx$$

$$\therefore\ -\,4\pi^2\ \upsilon_{osc}^2\ \ m = -\,k$$

$$\therefore\ \ \upsilon = \frac{1}{2\,\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}\ \ Hz \qquad (1.15)$$

وحيث أن القوة تساوى سالب تفاضل طاقة الوضع نجد من العلاقة :

$$F = -\,kx$$

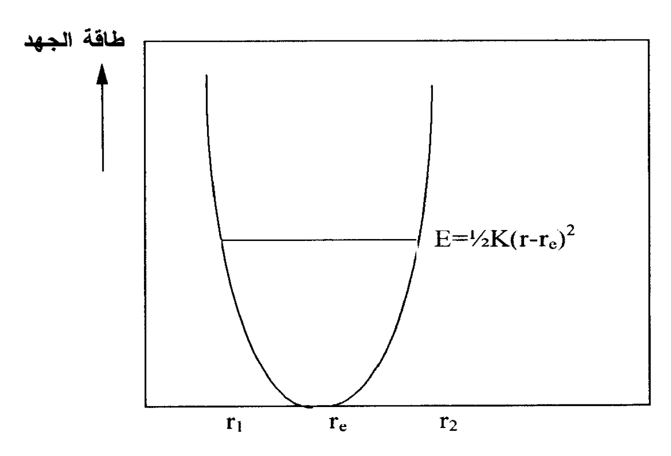
أي أن:

$$V = \frac{1}{2}\,kx^2 = (2\pi)^2\,\frac{1}{2}\,m\,\upsilon_{osc}^2\ \ x^2 \qquad (1.16)$$

ويمثل شكل (6) منحنى الطاقة للحركة التوافقية البسيطة. واضح من الشكل أن الطاقة تصل إلى قيمة عظمى عند أقصى تمدد أو إنكماش للزنبرك و تقل الطاقة الى الصفر عند موضع الاتزان . وتدل هذه المعادلة على أن طاقة وضع أى نظام في حركة توافقية يتناسب تناسبا طردياً مع مربع الإزاحة من موضع الإتزان.

القوة التي تؤثر بها كل ذرة في الجزيء على الأخرى عند إزاحتها عن موضع الإتزان تتناسب، تقريبياً على الأقل، مع التغير في المسافة بين النوايات. فإذا تحقق ذلك تماما فإن

ذرتي الجزيء تتحركان حركة توافقية عند تركهما حرتين بعد إزاحتهما عن موضع الإتـــــزان.
بالنسبة للذرة الأولى التي كتلتها m_1 فإن:



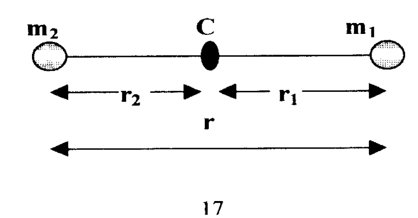
شكل (6): منحنى طاقة الجهد للحركة التوافقية البسيطة

$$m_1 \frac{d^2 r_1}{dt^2} = -kr_1 \qquad (1.17)$$

وبالنسبة للذرة الثانية التي كتلتها m_2 فإن:

$$m_2 \frac{d^2 r_2}{dt^2} = -kr_2 \qquad (1.18)$$

r_2, r_1 المسافات بين كل من الكتلتين m_2 , m_1 ومركز الجاذبية c علــى التوالــي ، r هــي المسافة بين الذرتين كما في الشكل الآتي:



ومن الشكل نجد أن:

$$m_1r_1 = m_2r_2 \qquad (1.19)$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{r_2}{r_1}$$

$$\frac{m_1}{m_1+m_2} = \frac{r_2}{r_1+r_2} = \frac{r_2}{r}$$

بالتعويض نجد أن:

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1+m_2} r \ , \qquad r_2 = \frac{m_1}{m_1+m_2} r \qquad (1.20)$$

ونحصل على:

$$\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}\frac{d^2r}{dt^2} = -\ kr \qquad (1.21)$$

وبالتعويض عن الكتلة المختزلة (μ) من العلاقة

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

$$\therefore \mu = \frac{m_1m_2}{m_1+m_2} \qquad (1.22)$$

إذا وضعنا بدلا من r المقدار $r\text{-}r_e$، حيث r_e مقدار ثابت. r_e عبارة عن مسافة الإتزان، (شكل 7)، نجد أن:

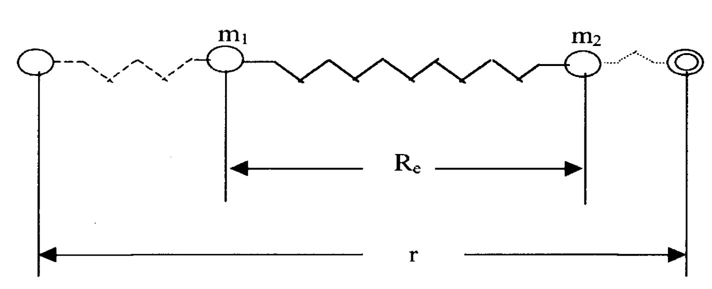
$$\mu\frac{d^2(r-r_e)}{dt^2} = -\ kr \qquad (1.23)$$

هذه المعادلة هي نفس معادلة الحركة التوافقية إلا أن x حل محلها ($r\text{-}r_e$) وبذلك نكون قد إختزلنا إهتزازات ذرتي الجزيئ الى إهتزازة جسيم واحد كتلته الكتلة المختزلة (μ) وسعتها

تساوى التغير في المسافة بين نواتى الذرتين وموضع الإتزان . والمعادلات السابقة تؤدى الـى أن υ تساوى

$$\upsilon = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \text{CPS (Hz)} \qquad (1.24)$$

$$\upsilon` = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad cm^{-1} \qquad (1.25)$$



شكل (7): يمثل إهتزاز كتلتين m_1 و m_2.

وحيث أن ترددات ذبذبات الجزيئات ترتبط بمجموعة من ذرتين أو ثلاثة أو مجموعة صغيرة من الذرات المتجاورة في الجزيء، والتي لا تعتمد على باقى الجزيء، فيمكن اســتخدام المعادلـة السابقة لحساب القيمة التقريبية لتردد المد لذرتين غير متشابهتين. بالتعويض عن قيمة c, π في المعادلة السابقة نحصل على المعادلة التالية لتكون أسهل من الناحية العملية في التطبيق.

$$\upsilon` = 1307\sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad cm^{-1} \qquad (1.26)$$

حيث أن K ثابت القوة، وقيمتها تساوى تقريباً 5×10^5 داين / سم للروابط الفردية وضعـف وثلاثة أمثال هذه القيمة في حالة الروابط المزدوجة والثلاثية على الترتيب. و يعوض عنها في هذه المعادلة بالعدد الخالص أى 5 ,10 ,15 ويخرج الأس خارج الجزر. يعوض عن m بوحـدة الكتلة الذرية. ومن هذه المعادلة يمكن حساب قيمة تردد ذبذبة المد C-H كمايلي :

وحدة كتلة الهيدروجين =1 ووحدة كتلة الكربون 12

الكتلة المختزلة

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

$$\therefore \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{12.1}{12+1} = \frac{12}{13} \approx 1$$

بالتعويض في المعادلة:

$$\upsilon' = 130\ 7\ \sqrt{\frac{5}{1}} = 1307\ (2.236) = 2920\ cm^{-1}$$

يظهر تردد هذه الذبذبة في مادة الميثان عند $2915\ cm^{-1}$ وهذا يتفـــق تمامـــا مـــع القيمـــة المحسوبة.

يلاحظ من المعادلة السابقة أن تردد ذبذبة الإمتصاص لأي زوج من الـــذرات تعتمـــد على :

1 – كتلة الذرات.

2– القوة التي تربط هذه الذرات.

3– التوزيع الهندسي للذرات في الفراغ (لا يظهر في المعادلة).

إذا حددنا قيمة تردد ذبذبة أي زوج من الذرات أمكن حساب ثابت القوة بينها أو طاقة الربط الكيميائية.

8:1 مستويات الطاقة التذبذبية Vibrational Energy Levels

يمكن كذلك تطبيق نظرية الميكانيكا الموجية على الحركة التوافقية. في هذه الحالـــة تختزل ذبذبات الذرتين في الجزيء ثنائي الذرة إلى حركة جسيم واحد كتلته(μ) وإزاحته مـــن موضع الإتزان تساوى التغير في المسافة بين النوايات (r-re). بفرض أن طاقة وضع الذرتين تساوى V حيث

$$V = \frac{1}{2} Kx^2$$

نحصل من معادلة شرودنجر التالية :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}[E - v]\Psi = 0 \qquad (1.27)$$

على المعادلة الموجية التي تصف حركة الجسيم (الحركة التوافقية)

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}+\frac{8\pi^2 \mu}{h^2}\left[E - \frac{1}{2}Kx^2\right]\Psi = 0 \qquad (1.28)$$

حلول هذه المعادلة ذات القيمة الوحيدة المحدودة والمستمرة غير موجودة لكل قيم E ولكن توجد فقط لقيمة E التالية :

$$E_\upsilon = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}}\,(v+\frac{1}{2}) = h\upsilon_0\,(v+\frac{1}{2}) \qquad (1.29)$$

h = ثابت بلانك

E= الطاقة بوحدات الجول

υ_0 = تردد الذبذبة الأساسية

v = العدد الكمي التذبذبي ويأخذ قيم الأعـــداد الصحيحـــة بالإضافـــة الـــي الصفـــر (0،1،2،3،...).

يمكن كتابة المعادلة الأخيرة بوحدات cm^{-1} كالأتي:

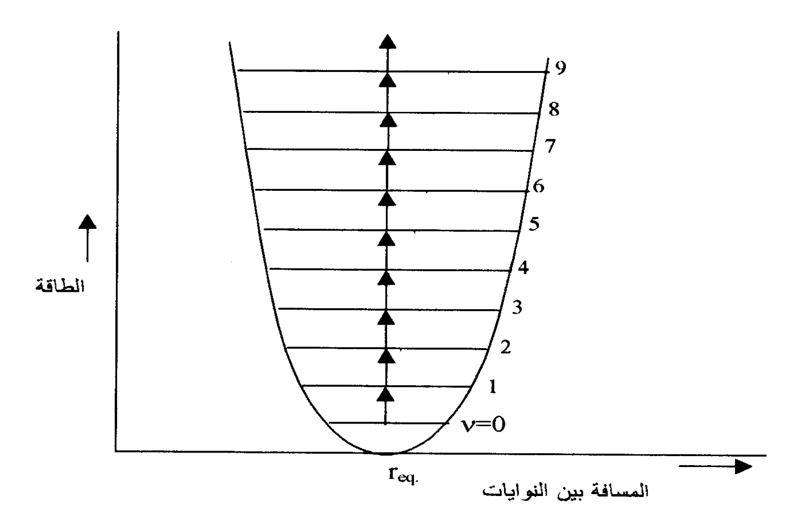
$$\varepsilon_V = \frac{E_v}{hc} = \left(V+\frac{1}{2}\right)\upsilon'_0$$

وعندما v = 0 فإن $E_0 = \frac{1}{2}\, h\upsilon_0$

وعندما v = 1 $E_1 = \frac{3}{2}\, h\upsilon_0$

وعندما v = 2 $E_2 = \frac{5}{2}\, h\upsilon_0$

يصبح قانون الإنتقاء الذي يحكم الإنتقال التذبذبي للمتذبذب ثنائي الذرة هو $\Delta v = \pm 1$ كما في شكل(8).



شكل (8): مستويات الطاقة التذبذبية والانتقالات المسموحة بينها للحركة التوافقية البسيطة للجزيء ثنائي الذرة.

التردد الوحيد الذي يظهر في الطيف هو التردد الأساسي υ_0. وفى الحقيقة هـذا لا يحـدث لأن ظهور تردد خالص للجزيء ثنائي الذرة نادر والسبب في ذلك أن دوران الجزيء يحدث في آن واحد مع التذبذب ولكن بتردد أقل بمعامل 10^2 أو 10^3. تتزاوج الحركتان الدورانية والتذبذبيـة بنفس طريقة البندولين المتصلين ونتيجة لذلك يظهر بدلا من تردد تذبذبي خالص تردادن بيـن $\upsilon_0 \pm \upsilon_r$ يقعان بجوار υ_0.

9:1 الطيف الدوراني للجزيء ثنائي الذرة في الحالة الغازية

Rotational Spectra of Diatomic Molecule in Gaseous State

تعتبر الذرتان m_1, m_2 كنقطتين مثبتتين في نهاية قضيب صلد طوله r. تعبر العلاقة التالية عن طاقة دوران الجسم الصلد

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (1.30)$$

حيث ω = السرعة الزاوية للدوران.

I = عزم القصور الذاتي للنظام حول محور الدوران.

تعطى العلاقة بين السرعة الزاوية والتردد الدوراني بالمعادلة:

$$\omega = 2 \pi \upsilon_{rot} \quad (1.31)$$

يعرف عزم القصور الذاتي بالعلاقة التالية:

$$I = \sum m_i r_i^2 \quad (1.32)$$

يمر محور دوران أي نظام معلق تعليقا حرا في الفراغ بمركز الجاذبية c. وتعطى كمية الحركة الزاوية للنظام بالعلاقة:

$$P = I \omega \quad (1.33)$$

نلاحظ مما سبق أن الطاقة الدورانية تعتمد أساسا على عزم القصور الذاتي. بالنسبة للنموذج الذي اعتبرناه للجزيء ثنائي الذرة نجد أن :

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \quad (1.34)$$

حيث: $m_1 r_1 = m_2 r_2$

$$I = m_2 r_2 r_1 + m_2 r_2 r_2$$

$$I = m_2 r_2 [r_1 + r_2]$$

$$I = m_2 r_2 r$$

و سبق أن بينا أن: $r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r, \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r$

r_1 و r_2 عبارة عن المسافات بين كل من m_2 و m_1 ومركز الجاذبية c. و r هي المسافة بين الكتلتين النقطيتين m_1 و m_2 . بالتعويض نحصل على:

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 = \mu\ r^2 \qquad (1.35)$$

معنى ذلك أن عزم القصور الذاتي للنظام هو نفسه عزم القصور الذاتي لكتلة نقطيــــة كتلتها:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

وعلى مسافة r من المحور. وتسمى μ الكتلة المختزلة للجزيء .أى أننا استبدلنا دوران النظام بدوران كتلة نقطية واحدة كتلتها μ ومثبتة على مسافةr من محور الدوران . هذا النظام يسمى الدوار الصلد البسيط . Simple Rigid Rotator.

10:1 مستويات الطاقة الدورانية Rotational Energy Levels

لتحديد حالات الطاقة المحتملة للدوار الصلد بأستخدام نظرية الكم لابد من حل معادلــة شرودنجر مع التعويض عن قيمة الكتلة m بالكتلة المختزلة μ وعن طاقة الوضع بالصفر حيث لا توجد طاقة وضع للحركة الدورانية بإعتبار أن الدوار صلد تماما، ومعادلة شرودنجر التـــي تعبر عن ذلك هي :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\ E\,\Psi = 0 \qquad (1.36)$$

حيث : $r^2 = x^2 + y^2 + z^2 =$ ثابت

الحلول وحيدة القيمة المحدودة والمستمرة توجد عند قيمة معينة E وهى :

$$E = \frac{h^2 J[J+1]}{8\pi^2\ \mu r^2} = \frac{h^2 J[J+1]}{8\pi^2\ I} \qquad (1.37)$$

حيث J العدد الكمي الدوراني و I عزم القصور الذاتي للجزيء حول محور دورانه.

يتضح أن قانون الانتقاء للطيف الدوراني الخالص للجزيء ثنائي الذرة هو:

$\Delta J = \pm 1$

من المعادلة (1.37) السابقة نجد أن $E_0 = 0$

$$E_1 = \frac{2h^2}{8\pi^2 I} \qquad (1.38)$$

يكون تردد الخط الدوراني الأول بالهيرتز هو:

$$\upsilon_r = \frac{2h}{8\pi^2 I}\ \text{Hz} \qquad (1.39)$$

العدد الموجي له يساوى :

$$\upsilon'_r\ (\text{cm}^{-1}) = \frac{2h}{8\pi^2 Ic} = 2B \qquad (1.40)$$

حيث

$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} \qquad (1.41)$$

و B تسمى ثابت الدوران.

$$\frac{\Delta E}{h} = \upsilon\ \ \text{Hz}$$

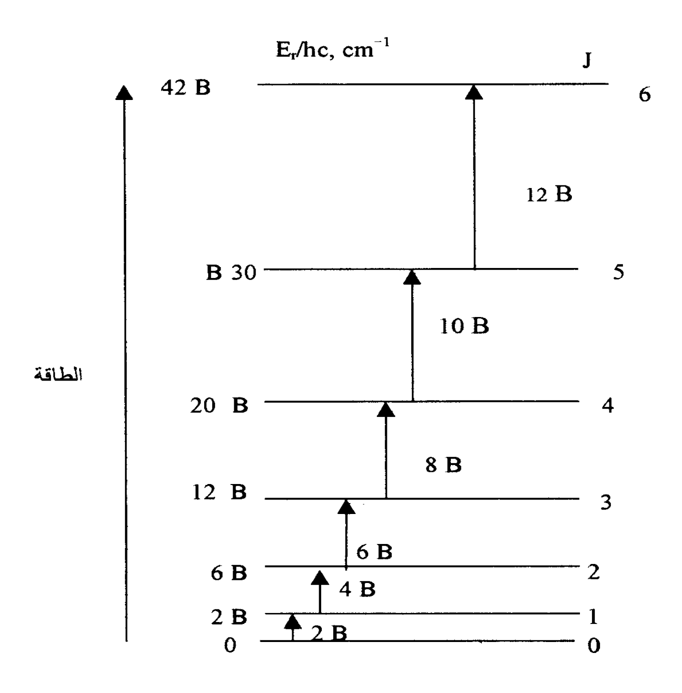
علما بأن:

$$\varepsilon = \frac{\Delta E}{hc} = \upsilon'\ \text{cm}^{-1}$$

باستمرارنا بنفس الطريقة للانتقالات الدورانية : $J = 1 \rightarrow J = 2 \rightarrow J = 3$

نرى أن الطيف الدوراني الخالص للجزيء ثنائي الذرة يتكون من سلسلة من الخطوط ذات الأعداد الموجية 2B , 4B , 6B ... الخ مع وجود فاصل ثابت بين الأعداد الموجية يساوى 2B، شكل (9) يتناسب هذا الفاصل عكسيا مع عزم القصور الذاتي. على هذا يمكن قياس عزم القصور الذاتي من الطيف الدوراني الخالص وكذلك أبعاد الجزيء، وحيث أن عزم القصور

الذاتي I يكون دائما كبيرا فإن الطيف الدوراني يظهر في منطقة الأشعة تحت الحمراء البعيــدة Far IR.



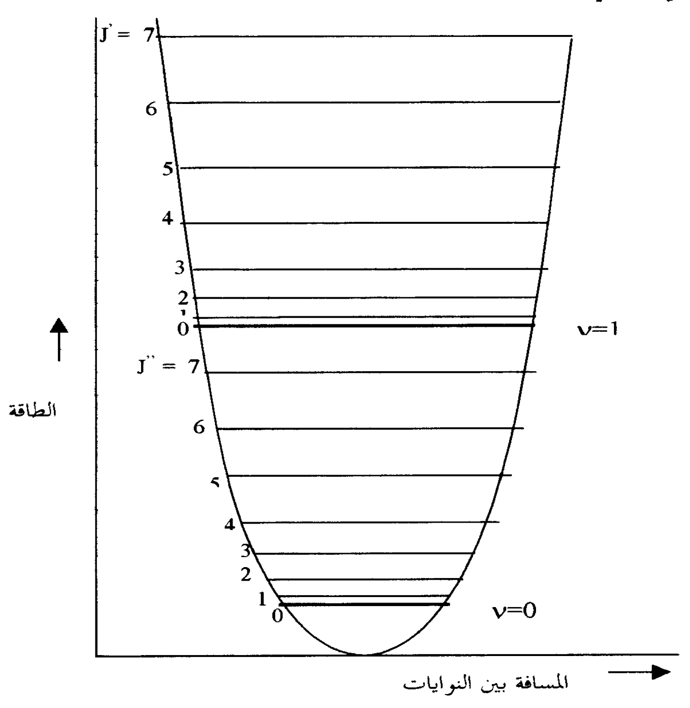
شكل (9): مستويات الطاقة الدورانية والانتقالات المسموحة بينها لجزيء ثنائي الذرة صلد

1.11 : الطيف التذبذبي الدوراني للأشعة تحت الحمراء
Infrared Vibration - Rotation Spectra

يعبر عن تردد الأشرطة في الطيف التذبذبي الدوراني بالمعادلة التالية :

$$\upsilon_{vr} = \Delta \, [\, E_v + E_r \,] \, /h \qquad (1.42)$$

يمثل شكل (10) مستويات الطاقة الدورانية لمستويين من مستويات الطاقة التذبذبية للجزيء ثنائي الذرة.



شكل (10): مستويات الطاقة الدورانية لمستويين من مستويات الطاقة التذبذبية للجزيء ثنائي الذرة.

تعطى الطاقة التذبذبية والد ورانية الكلية للجزيء ثنائي الذرة من المعادلة(مع إعتبار أن الاهتزاز توافقي وأن الدوار صلد تماما) من المعادلة:

$$E_{vr} = (v + 1/2)\, h\upsilon_0 + \frac{h^2}{8\pi^2 I} J\,[J + 1] \qquad (1.43)$$

إذا حدث انتقال بين مستويين ورمزنا لطاقة المستوى الأعلى منها E'_{vr} وللمستوى الأقل E''_{vr} نحصل على:

$$\Delta E_{vr} = E'_{vr} - E''_{vr} = h\upsilon_o\,[\upsilon' - \upsilon''] + B_o h\,[J'(J'+1) - J''(J''+1)] \qquad (1.44)$$

بالنسبة للأشرطة الأساسية $\upsilon' - \upsilon'' = 1$

حيث:

$$B_o = \frac{h}{8\pi^2 I} = Bc \qquad (1.45)$$

عندئذ

$$\Delta E_{vr} = h\upsilon_o + B_o h\ [J'(J'+1) - J''(J''+1)] \qquad (1.46)$$

يجب الآن أن نأخذ في الاعتبار الأساليب المحتمل أن تتغير بها أعداد الكم الدورانية حسب قانون الانتقاء.

$$\Delta J = 0 \quad \text{or} \quad \pm 1$$

أ- إذا كانت $J' - J'' = 1$

بالتعويض عن J'' في المعادلة السابقة نجد أن:

$$\Delta E_{vr} = h\upsilon_o + 2\,B_o h\ J' \qquad (1.47)$$

حيث $J' = 1, 2, 3, \ldots$

ولا تساوى الصفر لأن ذلك يستلزم أن تكون J'' سالبة .

ب- إذا كانت $J' - J'' = -1$

بالتعويض عن J' نجد

$$\Delta E_{vr} = h\upsilon_o - 2B_o h \qquad (1.48)$$

حيث أن $J'' = 1, 2, 3, \ldots$

حـ - إذا كانت $J' - J'' = 0$

وهذا لا يحدث إلا في حالات خاصة ونادرة لأنه كما ذكرنا سابقا فإن وجود طيف تذبذبي خالص يكون نادرا.

$$\Delta E_{vr} = h\upsilon_o \quad (1.49)$$

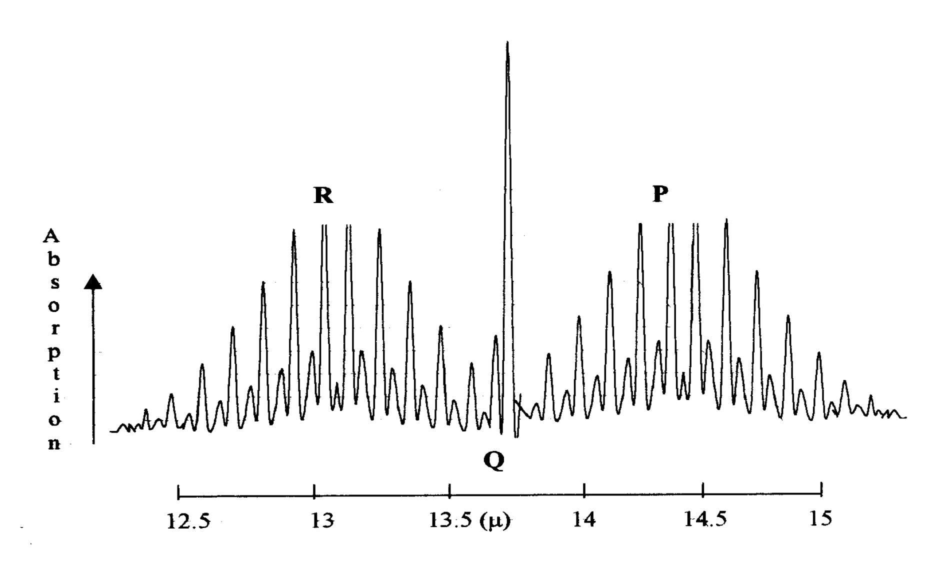
بجمع المعادلات الثلاثة السابقة نجد أن

$$\Delta E_{vr} = h\upsilon_o + \frac{2h^2M}{8\pi^2 I} = h\upsilon_o + 2\,B_o h\,J \quad (1.50)$$

M تحل محل $J'' + 1$ او $J' + 1$

حيث $J = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$

١ - إذا عوضنا عن $J = 0$، نحصل على انتقال تذبذبي غير مصاحب بأي تغير فـي عدد الكم الدوراني ويتكون خط مفرد قوى في منطقة الشريط التذبذبي الدوراني يطلق عليه خط الصفر أو الفرع Q (شكل 11) .



شكل (11): أفرع الأشرطة التذبذبية الدورانية.

ب – إذا أخذت J القيم الموجبة تتكون سلسله من الخطوط تفصلها مسافات متساوية تقع على جانب التردد الأعلى للأصل وتكون هذه الخطوط الخط الموجب أو الفرع R.

حـ – إذا أخذت J القيمة السالبة تتكون سلسلة من الخطوط تقع في جهة التردد الأدنى للأصل وتكون هذه الخطوط الخط السالب أوالفرع P.

ويمكن استخدام المعادلات السابقة في حالة الجزيئات متعددة الذرات.

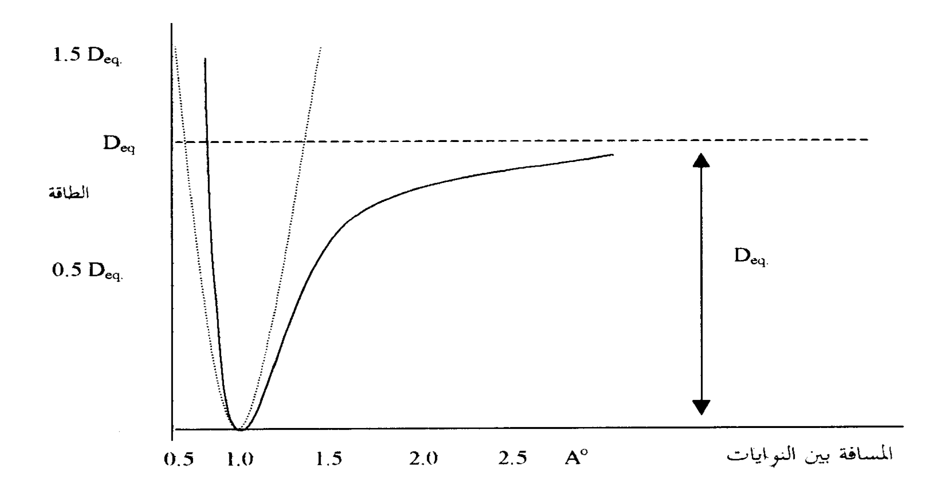
12:1 المهتز اللاتوافقي Anharmonic Oscillator

نموذج الحركة التوافقية البسيطة التي تتميز بمنحنى الجهد ذي القطع المكافئ، لا ينطبق تماما على الجزيئات الحقيقية لأن الجزيء الحقيقي يعتبر مهتزلاتوافقى، ولابد أن نأخذ في الاعتبار تأثير اللاتوافق على مستويات الطاقة الاهتزازية للحركة التوافقية البسيطة. فالروابط الحقيقية بالرغم من أنها مرنة إلا أنها ليست تامة المرونة لدرجة تجعلها تحقق قانون هوك [القوة المرجعة = ثابت القوة × الإزاحة $F= -kx$]، وعندما تتمدد الرابطة تتباعد ذرات الجزيء عن بعضها الي حد تنكسر عنده الرابطة ويتفكك الجزيء إلى ذرات ،وعندما لا يوجد شيء يمسك الذرات ببعضها فإنه لا يكون هناك مسافات بين مستويات الطاقة الاهتزازية، ويقال في مثل هذه الحالة بأنه توجد مستويات طاقة اهتزازية متصلة، وبالرغم من أن التمددات و الإنكماشات الصغيرة للرابطة يمكن إعتبارها مرنة إلا أنه في حالة السعات الكبيرة من التمدد أو الانكماش [أكثر من 10% من طول الرابطة مثلا] ينشأ سلوك أكثر تعقيدا. والشكل (12) يمثل منحنى الطاقة للجزيء ثنائي الذرة في حالة الاهتزاز التوافقي (الخط المقطع)، وفى حالة الاهتزاز اللاتوافقي (الخط المتصل).

وقد إشتق مورس تعبيرا رياضيا يطابق (لدرجة جيدة من التقريب) منحنى الجهد للمهتز اللاتوافقي، ويطلق على هذا التعبير دالة مورس Morse Function (شكل 13) ويكتب على الصورة التالية:

$$E = D_{eq} [1 - \exp (a\{r_{eq} - r \})]^2 \qquad (1.51)$$

حيث a ثابت للجزيء وD_{eq} تمثل طاقة التفكك.



شكل (12): منحنى الطاقة للجزيء ثنائي الذرة في حالة الاهتزاز التوافقي (الخط المقطع)، وفى حالة الاهتزاز اللاتوافقي (الخط المتصل).

وعند التعويض بالمعادلة السابقة في معادلة شرودنجر وحل المعادلة الناتجة نحصل على مستويات الطاقة والانتقالات المسموحة بينها للمهتز ثنائي الذرة اللاتوافقي والتي يعبر عنها بالمعادلة التالية:

$$E_{\upsilon} = (v + ½)\, h\upsilon - (v + ½)^2\, h\upsilon X_e \qquad (1.52)$$

وبوحدات cm^{-1}

$$\varepsilon_{\upsilon} = \frac{E}{hC} = (v + ½)\, \upsilon'_e - (v + ½)^2\, \upsilon'_e X_e \qquad (1.53)$$

حيث تمثل υ'_e تردد الاهتزاز (معبرا عنها بالأعداد الموجية)، X_e ثابت اللاتوافق، ويكون دائما صغيرا وموجبا. والمعادلة الأخيرة مقربة لأن المعادلات الأكثر دقة و التي تمثل مستويات الطاقة تستلزم استخدام مربع ومكعب المصطلح (v + ½) كما في المعادلة التالية:

$$E_\upsilon = (v + \tfrac{1}{2}) h\upsilon - (v + \tfrac{1}{2})^2 h\upsilon X_e - (v + \tfrac{1}{2})^3 h\upsilon X_e \quad (1.54)$$

يمكن إعادة كتابة معادلة المهتز اللاتوافقي على الصورة التالية :

$$\varepsilon_\upsilon = \upsilon'_e [1 - X_e (v + \tfrac{1}{2})](v + \tfrac{1}{2}) \quad (1.55)$$

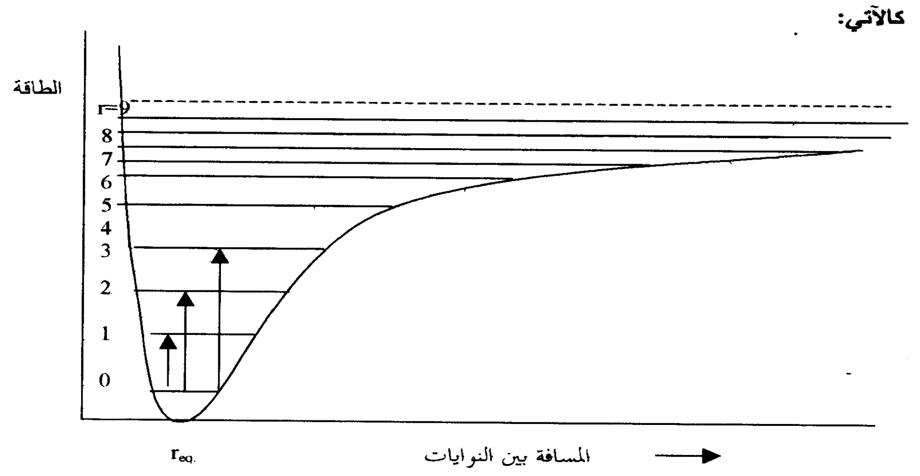
بمقارنة هذه المعادلة بمعادلة مستويات طاقة المهتز التوافقي، المعادلة:

$$\varepsilon_\upsilon = \frac{E_\upsilon}{hc} = (v + 1/2)\upsilon'$$

وهـــــي نفس المعادلة رقم (1.29) والتي يعبر فيها عن الطاقة بالجول، نجد أنه يمكن كتابة :

$$\upsilon'_{osc} = \upsilon'_e [1 - X_e (v + \tfrac{1}{2})] \quad (1.56)$$

تمثل هذه المعادلة تردد الاهتزاز للمستوى v لذلك يصبح تردد الاهتزاز للمستوى v=0 كالآتي:



شكل (13): مستويات الطاقة والانتقالات المسموحة بينها للحركة اللاتوافقيـــة للجزيء ثنائي الذرة.

$$\upsilon'_0 = \upsilon'_e (1- ½ X_e)\ cm^{-1} \qquad (1.57)$$

تمثل هذه المعادلة تردد نقطة الصفر أما طاقة نقطة الصفر للمهتز اللاتوافقي تصبح :

$$\varepsilon_o = ½ \upsilon'_e (1- ½ X_e)\ \ cm^{-1} \qquad (1.58)$$

من هنا نرى أن طاقة الصفر تختلف قليلا عن قيمتها في حالة المهتز التوافقي. ونعلم أن قانون الانتقاء للمهتز التوافقي $\Delta\ V = \pm 1$ ، أما في حالة المهتز اللاتوافقي فإن هذا القانون يصبح :

$$\Delta\ V = \pm 1, \pm 2, \pm 3$$

والانتقال المضاعف في حالة المهتز اللاتوافقي يصبح ممكنا ولكن احتمالية الانتقال وبالتالي شدة الخط الطيفي تكون أقل عندما تتغير بأكثر من واحد. من المعروف أن معظم الجزيئات عند درجات الحرارة العادية تكون في أوطأ حالة إهتزازية أي عند $v=0$. يمكن حساب عدد الجزيئات في المستوى $v = 1$ مقارنة بعددها في المستوى $v = o$ من قانون بولتزمان للتوزيع:

$$\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = e^{-\frac{\Delta E}{KT}} = e^{-\frac{\Delta \varepsilon\ hc}{KT}} \qquad (1.59)$$

الفرق بين المستويات الاهتزازية يكون في حدود $10^3\ cm^{-1}$ وبالتعويض في معادلة بولتزمان نحصل على:

$$\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = \exp\left(\frac{-6.63\times10^{-34}\times3\times10^{10}\times10^{3}}{1.38\times10^{-23}\times300}\right)$$

$$= \exp(-4.8) \cong 0.008 \qquad (1.60)$$

أى أن تعداد المستوى $v = 1$ يساوى تقريبا 0.01 أو 1% من تعداد المستوى الأرضي $v = 0$. يعتبر عدد الجزيئات في المستويات المثارة العليا أقل بكثير ويمكن إهماله. عموما يمكن بدرجة تقريبية جيده إهمال جميع الانتقالات التي تحدث من المستوى $v = 1$ فما فوق. نهتم بالانتقالات التي تبدأ من $v = 0$، ونعتبر أول ثلاث إنتقالات تبدأ من $v = 0$.

(1) في حالة الانتقال $v = 0 \rightarrow v = 1$

$$\Delta v = +1$$

$$\Delta\varepsilon_1 = \varepsilon_{v=1} - \varepsilon_{v=0} \quad (1.61)$$

$$= [\{(1+½)\upsilon'_e - (1+½)^2 \upsilon'_e X_e\} - \{(0+½)\upsilon'_e - (0+½)^2 \upsilon'_e X_e\}]$$

$$= \upsilon_e (1 - 2X_e)\ cm^{-1} \quad (1.62)$$

(2) في حالة الانتقال $v = 0 \rightarrow v = 2$

$$\Delta v = +2$$

$$\Delta\varepsilon_2 = 2\upsilon'_e [1 - 3X_e]\ cm^{-1} \quad (1.63)$$

(3) في حالة الانتقال $v = 0 \rightarrow v = 3$

$$\Delta v = +3$$

$$\Delta\varepsilon_3 = 3\upsilon'_e [1 - 4X_e]\ cm^{-1} \quad (1.64)$$

يعرف الامتصاص الناتج عن الانتقال $\Delta\varepsilon_1$ بالامتصاص الأساسي Fundamental Absorption، أما الامتصاصات التي تنشأ عن الانتقالات $\Delta\varepsilon_2$, $\Delta\varepsilon_3$ تكون شدتها أقل كثيرا من الامتصاص الأساسي ويطلق عليها التردد المضاعف الأول First Overtone والتردد المضاعف الثاني Second Overtone على التوالي. إن قيمة X_e تساوى تقريبا 0.01، ويمكننا القول بأن الامتصاصات الثلاثة $\Delta\varepsilon_1$ ، $\Delta\varepsilon_2$ ، $\Delta\varepsilon_3$ تقع بالقرب من υ'_e ، $2\upsilon'_e$ ، $3\upsilon'_e$ على التوالي. ونأخذ مثال على ذلك طيف HCl الذي يعطى إمتصاص قوي عند $2866\ cm^{-1}$ وآخر ضعيف عند $5668\ cm^{-1}$ وآخر أضعف عند $8347 cm^{-1}$. وبحل أي معادلتين من المعادلات التالية:

$$\upsilon'_e (1 - 2X_e) = 2886\ cm^{-1}$$

$$2\upsilon'_e (1 - 3X_e) = 5668\ cm^{-1}$$

$$3\upsilon'_e (1 - 4X_e) = 8347 cm^{-1}$$

نحصل على تردد الاتزان

$$\upsilon'_e = 2990\ cm^{-1}, \quad X_e = 0.0174$$

عند درجات الحرارة العالية [أعلى من درجة حرارة الغرفة] تظهر الأشرطة الساخنة Hot Bands التي تنشأ عن الانتقالات:

$$v = 1 \rightarrow v = 2 \quad , \quad v = 2 \rightarrow v = 3$$

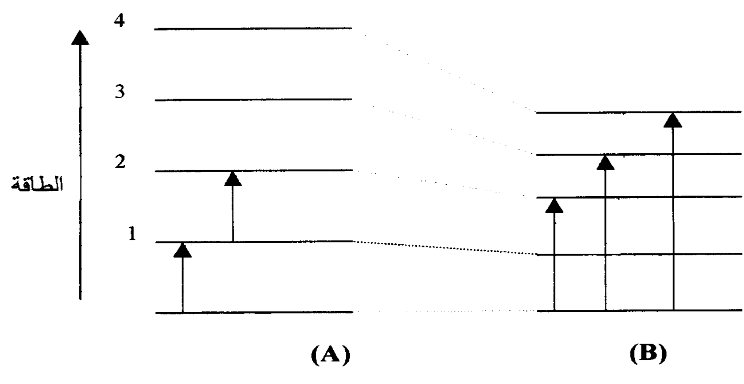
وذلك لأن عدد الجزيئات في المستويات العليا يزداد عند درجات الحرارة العالية. أى أنه يمكن أن يتواجد عدد كافي من الجزيئات في المستوى الاهتزازي v = 1 وعند انتقالها إلى مستوى أعلى فإنها ستعطى امتصاص ضعيف و الانتقال إلى v = 2 يعطى بالعلاقة:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{v=2} - \varepsilon_{v=1} = \upsilon_e'(1 - 4X_e) \qquad (1.65)$$

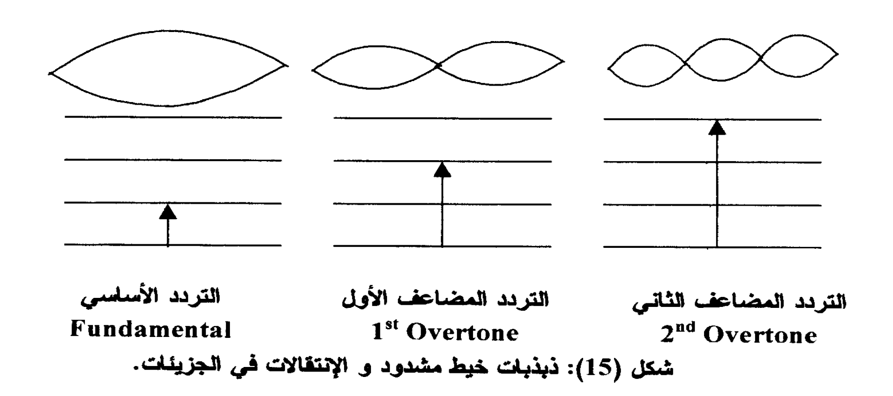
يتضح من ذلك أن هذا الامتصاص الضعيف يحدث عند تردد أقل بقليل من تردد الانتقال الناتج عن الامتصاص الأساسي ، وتزداد شدة شريط هذا الامتصاص كلما ارتفعت الحرارة، لذلك سميت هذه الأشرطة بالأشرطة الساخنة Hot Bands.

مما سبق نرى أنه ينشأ عن اللاتوافق بعض النتائج الهامة مثل:

1- تقل المسافة بين مستويات الطاقة التذبذبية كلما زاد العدد الكمي التذبذبي كما هو واضح من شكلين (13 و14). ويمكن تمثيل المضاعفات بذبذبات خيط مشدود كما في شكل (15).



شكل (14): مستويات الطاقة والإنتقالات المسموحة بينها في حالة (A) المهتز التوافقي (B) المهتز اللاتوافقي.



شكل (15): ذبذبات خيط مشدود و الإنتقالات في الجزيئات.

2- لا يتحقق قانون الانتقاء $\Delta v = \pm 1$. ولكن من المحتمل أن تأخذ الأعداد الكمية التذبذبية القيم $\pm 1, \pm 2, \pm 3...$. ويتكون الطيف عندئذ من الترددات الأساسية ومضاعفات تردد هذه الذبذبات (Overtones) أي عند الترددات $3\upsilon_1$.. ، $2\upsilon_1$ نتيجة مضاعفة التردد الأساسي.

3- وأخيرا يظهر في طيف الجزيئات متعددة الذرات أشرطة ناتجة عن تراكب أو جمع ترددين أو أكثر $\upsilon_1+\upsilon_2$ أو الفرق بينهما $\upsilon_2-\upsilon_1$. ويلاحظ دائما أن شدة إمتصاص مضاعفات التردد أو أشرطة التراكب أو الفرق تكون أضعف بكثير من شدة إمتصاص الأشرطة الأساسية.

13:1 الدوار غير الصلد Non Rigid Rotator

أهملنا في حالة الطيف الدوراني للجزيء ثنائي الذرة الصلد تأثير الامتطاط المركزي Centrifugal Stretching Effect على طول رابطة الجزيء وبالتالي على عزم القصور الذاتي للنظام الدوار. وتأثير الامتطاط المركزي يكون أكثر أهمية عند القيم العالية من J، أي أن طول الرابطة يزداد بزيادة J. ويمكن حساب تأثير الامتطاط المركزي كالتالي.

نفرض أن لدينا جسيما ذا كتلة m تدور حول نقطة ثابتة بسرعة مقدارها ω. في حالة عدم وجود دوران يكون الجسيم على بعد r_o من النقطة الثابتة، وتزداد قيمة هذه المسافة كلما

دار الجسيم حتى تصبح r . وعند ما تتزن القوة المركزية ($mr\,\omega^2$) مع القـــوة الارجاعيـــة $K(r-r_o)$ التي تصاحب إمتطاط الرابطة ، أي عندما :

$$K(r-r_0) = mr\,\omega^2 \qquad (1.66)$$

فإن طول الرابطة يساوى :

$$r = \frac{Kr_0}{K - m\omega^2} \qquad (1.67)$$

حيث أن طاقة النظام الدوار يتكون من طاقة حركة وطاقة جهد

$$E = \frac{1}{2}I\omega^2 + \frac{1}{2}K(r-r_0)^2 \qquad (1.68)$$

$$= \frac{1}{2}I\omega^2 + \frac{1}{2}\frac{Km^2r^2\omega^4}{K^2} \qquad (1.69)$$

$$E = \frac{1}{2}I\omega^2 + \frac{1}{2}\frac{(I\omega^2)^2}{Kr^2} \qquad (1.70)$$

$$E = \frac{h^2J(J+1)}{8\pi^2 I} + \frac{h^4}{32\pi^4 I^2 r^2 K}J^2(J+1)^2 \qquad (1.71)$$

$$= \frac{h^2}{8\pi^2 mr^2}J(J+1) + \frac{h^4}{32\pi^4 m^2 r^6 k}J^2(J+1)^2 \qquad (1.72)$$

بالتعويض عن r بقيمة r_0

$$= \frac{h^2}{8\pi^2 mr_0^2}J(J+1) - \frac{h^4}{16\pi^4 m^2 r_0^6 k}J^2(J+1)^2$$

$$+ \frac{h^4}{32\pi^4 m^2 r_0^6 k}J^2(J+1)^2 \qquad (1.73)$$

$$= \frac{h^2}{8\pi^2 m r_0^2} J(J+1) - \frac{h^4}{32\pi^4 m^2 r_0^6 k} J^2 (J+1)^2 \quad (1.74)$$

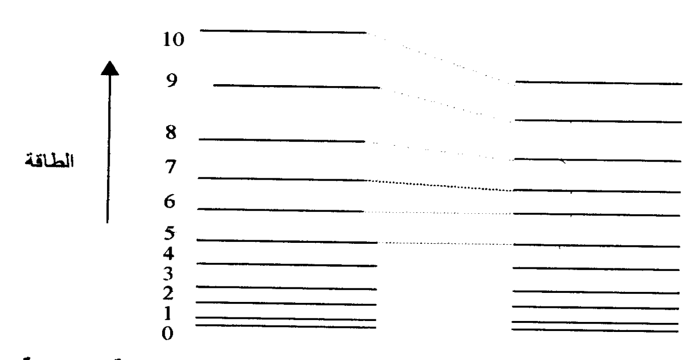
$$= \frac{h}{8\pi^2 IC} J(J+1) - \frac{h^3 m}{32\pi^4 I^3 kC} J^2 (J+1)^2 \quad (1.75)$$

$$\varepsilon_J = BJ(J+1) - \frac{4B^3}{\upsilon'^2_0} J^2 (J+1)^2 \quad (1.76)$$

$$\upsilon' = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{m}} \quad , \quad B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} \quad (1.77)$$

$$\varepsilon_J = BJ(J+1) - DJ^2 (J+1)^2 \, cm^{-1} \quad (1.78)$$

وتسمى D ثابت التشويه المركزي Centrifugal Distortion Constant ويمكن حساب كميتها من القياسات الطيفية حيث أنها مرتبطة بقيم طيفية أخرى وتساوى $D = \frac{4B^3}{\upsilon'^2}$ وتكون قيمة D أقل كثيرا من قيمة B، يوضح الشكل (16) الفـــرق بيـــن مســـتويات الطاقـــة الدورانية للجزيء الصلد و الجزيء غير الصلد.



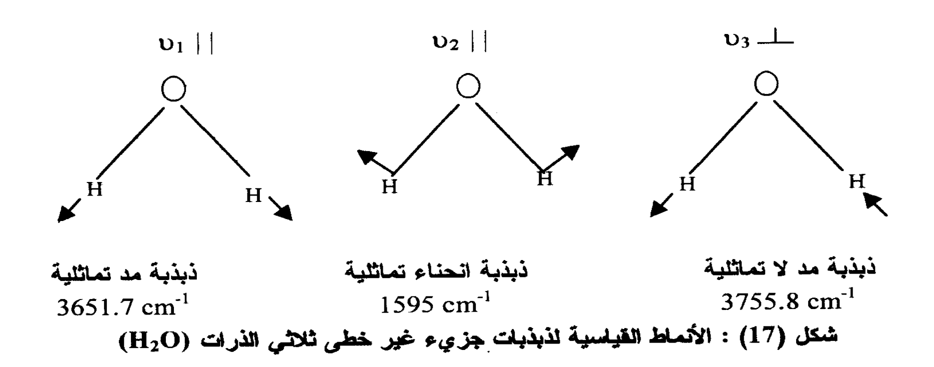
شكل (16): تأثير التشويه المركزي على مستويات الطاقة الدورانية.

ويتضح من الشكل أن الفرق يكون أكثر وضوحا عند قيم J العالية. أي أن الاختلاف بين قيم D & B يعتبر صغيرا في حالة قيم J الصغيرة وكذلك يهمل الجزء $DJ^2(J+1)^2$ من المعادلة. إلا أن هذا الجزء يصبح مهما عند قيم J العالية عندما J> 10، ولا يمكن إهماله.

14:1 الأنماط القياسية للذبذبات الأساسية (للجزيء المتعدد الذرات)

Normal Modes of Vibrations (Poly Atomic Molecule)

الجزيء غير الخطي الذي يحتوى على عدد N من الذرات لديه ثلاثة درجات من الحرية تناظر الحركة على المحاور الكرتيزية الثلاثة، فيكون للجزيء 3N درجة من درجات الحرية ثلاثة منها انتقالية بسبب انتقال الجزيء على المحاور الثلاثة، وثلاثة دورانية بسبب دوران الجزيء حول المحاور الثلاثة. ويبقى بعد ذلك 3N-6 حركة تذبذبية . إذن من المفروض أن يظهر للجزيء الغير خطى امتصاص قوى عند 3N-6 من الترددات المختلفة. الأنماط القياسية الثلاثة لذبذبات الجزيء الغير خطى والذي يحتوى على ثلاثة ذرات مثل H_2O موضحة بالرسم شكل (17) .



شكل (17) : الأنماط القياسية لذبذبات جزيء غير خطى ثلاثي الذرات (H_2O)

في حالة الجزيئات الخطية ثلاثية الذرات مثل CO_2 تظهر لها 4 = 3N-5 أنماط قياسية للذبذبات كما هو مبين بالشكل (18).

وحيث أن الذبذبتين (2.a)، (2.b) لهما نفس التردد فإننا نتوقع وجود ثلاث تــــرددات تذبذبية مختلفة للجزيء، ولكن لا يظهر في طيف إمتصاص هذا الجزيء غير شريطين فقط عند $667\ cm^{-1}$، $2349\ cm^{-1}$ وذلك بسبب قـــانون الإنتقـــاء والإنحـــلال Degenarcy. ويقصـــد بالإنحلال وجود مستويين أو أكثر من مستويات الطاقة بنفس قيمة الطاقة بالضبط.

(3)
O = C = O
مد تماثلي غير نشط
للأشعة تحت الحمراء

(2.a)
O = C = O

(1)
O = C = O
مد لا تماثلي نشط
للأشعة تحت الحمراء

(2.b)
O = C = O
انحناء نشط للأشعة تحت
الحمراء - يوجد انحلال

شكل (18): الأنماط القياسية للذبذبات في حالة الجزيئات الخطية ثلاثية الذرات (CO_2).

جدول (3): درجات الحرية لجزيء متعدد الذرات.

الحركة	درجات الحرية	
	غير خطى	خطى
الإنتقالية الدورانية التذبذبية	3 3 3N- 6	3 2 3 N-5
المجموع	3 N	3 N

15:1 قوانين الإنتقاء وشدة الإمتصاص Selection Rules and The Intensity of Bands

لكي يحدث امتصاص للأشعة الكهرومغناطيسية، من وجهة نظر الميكانيكا الكلاسيكية، يجب أن يحدث تغير في عزم ثنائي القطب [للمجموعة المـــهتزة] للرابطـــة أثنـــاء التذبـــذب. وتتناسب شدة الامتصاص مع مربع التغير في عزم ثنائي القطب. فكلما كان التغير فـــي عـــزم ثنائي القطب كبيراً كلما كانت شدة شريط الامتصاص قوية طبقاً للعلاقة.

$$A \ \alpha \left(\frac{d\mu}{dr}\right)^2 \qquad (1.79)$$

حيث A شدة الإمتصاص، μ عزم ثنائي القطب، r المسافة بين النواتين [لذبذبة المد].

والجدير بالذكر أنه في حالة عدم وجود تغير في عزم ثنائي القطب تكون شدة شـــريط الامتصاص صفراً أي لا يوجد شريط إمتصاص. نلاحظ أيضاً أن قانون الإنتقاء له دور كبير في إختفاء بعض أشرطة الإمتصاص. ويمكن توضيح ذلك بالرجوع مرة ثانية إلـــى ثـــانى أكســـيد الكربون الموضح بشكل (19).

O = C = O   O = C = O

δ^- δ^+ δ^- δ^- δ^+ δ^-

O = C = O   O = C = O

شكل (19): ذبذبات ثاني أكسيد الكربون.

مجموعة الكربونيل دائماً مستقطبة بسبب الإختلاف في الســـالبية الكهربائيـــة بيـــن الكربون و الأكسجين. تمدد هذه الرابطة يزيد من عزم ثنائي القطـــب وتـــزداد عندئـــذ شـــدة امتصاص شريط المد C = O في الأحماض والكيتونات والألدهايد وأحماض الكلورايد...الـــخ. وهذا هو سبب ظهور شريط إمتصاص هذه المجموعة دائماً قوياً.

قانون الإنتقاء الذي يحكم الإنتقال التذبذبي التوافقي لجزيء ثنائي الذرة من وجهة نظر ميكانيكا الكم هو $\Delta v = \pm$ حيث v العدد الكمى التذبذبى.

16:1 أنواع الذبذبات الجزيئية Types of Molecular Vibrations

1) ذبذبة المد Stretching Vibration

عبارة عن حركة دورية للأمام والخلف (مد وإرتخاء) على محور رابطة التكافؤ بين ذرتين أو ثلاث مثل $\overleftarrow{C} - \overrightarrow{H}$ وينتج عن ذلك تغير في طول الرابطة Bond Length. وحيث أن كتلة ذرة الهيدروجين أخف بكثير من كتلة ذرة الكربون ، علاوة على أنها أحادية التكافؤ، فإن حركتها تكون أكبر بكثير من حركة ذرة الكربون. أما في حالة مجموعة الكربونيل C=O نجد أن حركة ذرة الكربون تساوى تقريباً حركة ذرة الأكسجين بسبب تقاربهما في الكتلة الذرية. يطلق على ذبذبة المد ذبذبة المد أحادية الرابطة أو ثنائية الرابطة أو ثلاثية الرابطة إذا كانت الرابطة بين الذرات أحادية أو ثنائية أو ثلاثية على التوالي. يعتمد تردد ذبذبة المد على عدد الروابط بين الذرات فكلما زاد عدد الروابط زاد ثابت القوة وزاد تبعاً لذلك تردد الذبذبة. وتصنف ذبذبة المد إلى :

أ- ذبذبة المد التماثلية Symmetrical Stretching Vibration

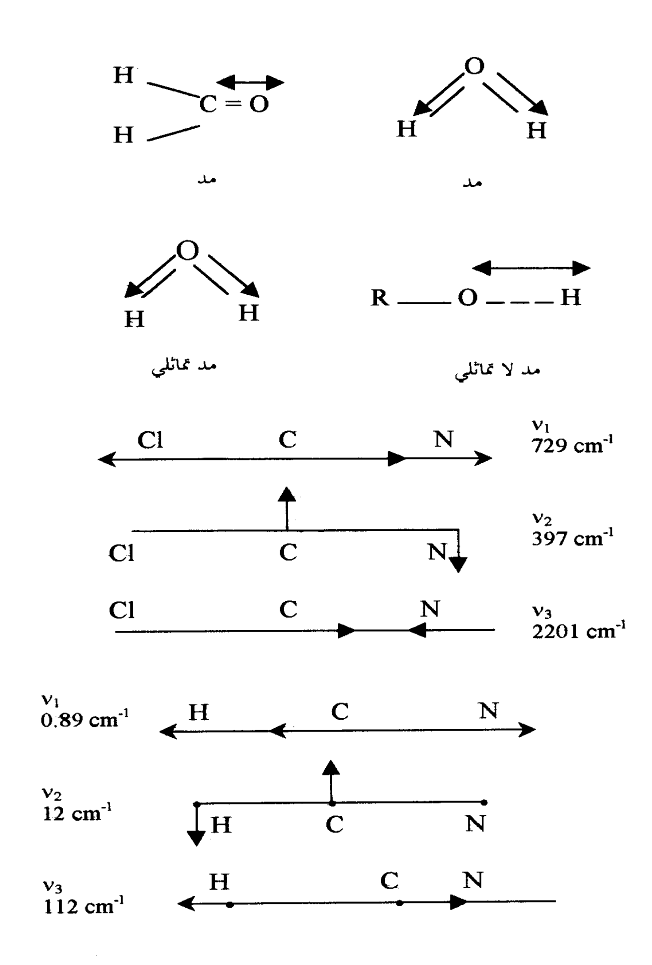
عندما ترتبط ذرتان متشابهتان بذرة مركزية واحدة مثل CH_2 تنشأ ذبذبتا مد إحداهما ذبذبة المد التماثلية وذلك عندما تتحرك كل من الذرتين المتشابهتين على محور خط التكافؤ مع الذرة المركزية، في نفس الطور والأخرى.

ب ـ ذبذبة المد اللاتماثلية Asymmetrical Stretching Vibration

وتنشأ عندما تتحرك الذرتان المتشابهتان على امتداد محور خط تكافؤهما مع الذرة المركزية في عكس الطور (شكل 20).

الفرق بين تردد ذبذبات المد التماثلية واللاتماثلية للمجموعة CH_2 ليس كبيراً. طاقة " أو تردد" الذبذبة التماثلية أقل من طاقة "أو تردد" الذبذبة غير التماثلية. إذا كان للجزيء ذرات طرفية مختلفة مثل HCN، ClCN فإن ذبذبتي المد لن يكونا عندئذ تماثلية ولا تماثلية ذات

روابط متشابهة ولكن سيكون لديهما نسب متغيرة من حركة المد لكل مجموعة ويتضح ذلك من الشكل (20).



شكل (20) : الذبذبات القياسية لكل من (i) HCN، (ii) ClCN.

2) ذبذبة الإنحناء أو الثني Bending Vibration

عبارة عن الحركة عبر رابطة التكافؤ بين الذرات أو هي الإهتزازة التي ينشأ عنـــها تغير في زاوية الرابطة bond angle . ثابت قوة ذبذبة الانحناء اقل بكثير من ثابت القوة فـي ذبذبة المد. وعلى هذا الأساس نتوقع أن يكون تردد ذبذبة المد أعلى بكثير من تـــردد ذبذبـة الإنحناء لنفس المجموعة المهتزة. ويكفى أحيانا وصف الذبذبة بذبذبة الإنحناء فقط ولكن فـي بعض الأحيان نكون في حاجة إلى المزيد من المعلومات فنلجأ إلى تصنيف ذبذبة الإنحناء الـى (شكل 21):

أ- ذبذبة الإلتواء Deformation Vibration

يطلق على ذبذبة الإنحناء ذبذبة إلتواء عندما يحدث تغير في زوايا الروابط بين ذرات المجموعة المهتزة. وتسمى ذبذبة الإلتواء ذبذبة الإلتــواء الـهيكلي (Skeletal Bending Vibration) عندما يكون التغير في الزاوية صغيراً جداً بسبب تأثر الذبذبة بحركـــة الـذرات الأخرى.

ب- ذبذبة الإنحناء في المستوى وخارج المستوى In-Plane bending and out-of-Plane bending Vibrations

عندما تكون الإهتزازة عمودية على مستوى البنية مثل المركبات العطرية والإيثيلينية يطلق على ذبذبة الإلتواء اسم الإلتواء خارج المستوى أما إذا كانت الإهتزازة في نفس مستوى البنية المستوية يطلق عليها ذبذبة الالتواء داخل المستوى.

جـ- ذبذبة التمايل Wagging Vibration

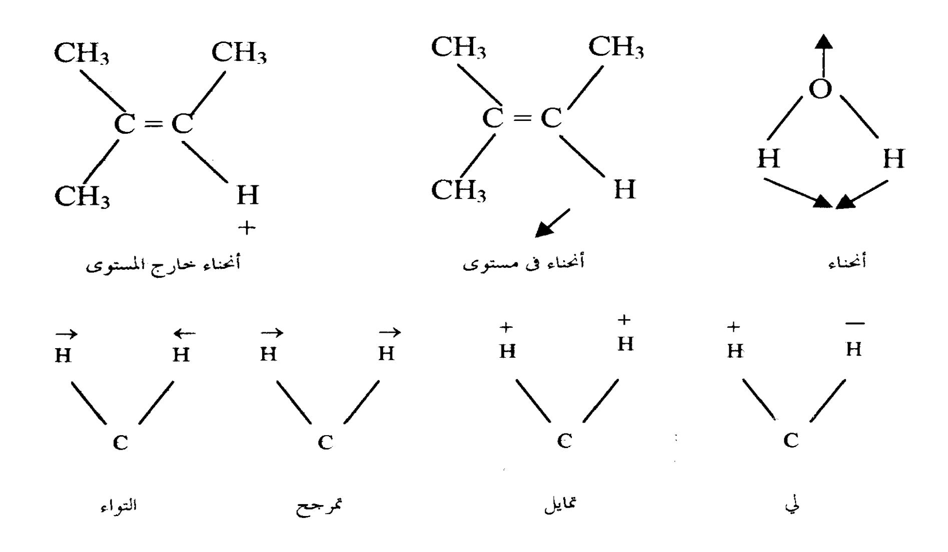
عندما لا يعانى التجمع الذرى أى تغير داخلي في الزاوية بين الذرات بل يتحرك كوحدة صلده بالنسبة لباقي الجزيء حركة للأمام و الخلف في مستوى عمودي على مستوى التمـــاثل للجزيئات تسمى ذبذبة الإنحناء ذبذبة التمايل.

ء- ذبذبة التمرجح Rocking Vibration

عندما يتحرك التجمع الذرى في حركة للأمام و الخلف كوحدة واحدة بالنســبة لبــاقي الجزيء في نفس مستوى التماثل للجزيئات يقال عن هذه الذبذبة ذبذبة التمرجح.

هـ- ذبذبة اللي Twisting Vibration

عندما يدور التجمع الذرى كوحدة واحدة بالنسبة لباقي الجزيء للأمام والخلف حـــول محور الرابطة التي تربطه بباقي الجزيء تسمى ذبذبة الإنحناء بذبذبة اللي.



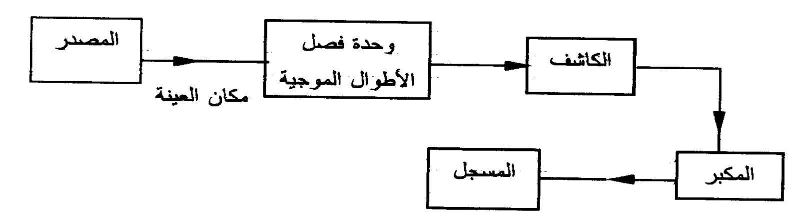
شكل (21): أنواع ذبذبات الإنحناء.

الباب الثاني

الأجهزة وتحضير العينات
Instruments and Sampling

1:2 مطياف الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectrophotometer

طيف امتصاص المادة عبارة عن رسم يبين كيفية تغير امتصاص المادة للأشعة تحت الحمراء مع طول الموجة أو العدد الموجي.يسمى الجهاز المستخدم للحصول على هذا الطيف المطياف، يتكون المطياف من الوحدات الأساسية التالية (شكل 22):



شكل (22): الوحدات الأساسية للمطياف المزدوج الحزمة الضوئية.

1- مصدر الإشعاع Source

يصدر إشعاعاً مستمراً من الأشعة تحت الحمراء، لا تتغير شدته مع تغير طول الموجة في منطقة الأشعة تحت الحمراء، إلا بمقدار ضئيل.

2- وحدة تحليل الضوء Monochromator

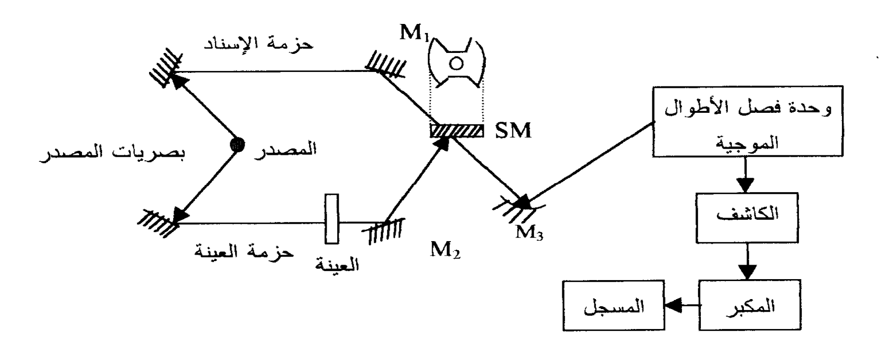
تعمل على فصل الأطوال الموجية للأشعة الساقطة عليها وتنتقى طولاً موجياً معيناً [في الواقع شريط ضيق من الأطوال الموجية] وتمرره إلى الكاشف.

3- الكاشف Detector

يستقبل الطاقة الإشعاعية القادمة إليه من وحدة تحليل الضوء ويحولها إلى نبضـــات كهربائية بحساسية التأثير الحراري للأشعة تحت الحمراء.

طريقة عمل المطياف Operation Of Spectrophotometer

تتجزأ الأشعة المنبعثة من المصدر إلى حزمتين ضوئيتين متماثلتين تماما (شـكل23)، بواسطة مرآتين مستويتين، تمر إحدى الحزمتين وتسمى حزمة العينة إلى خلية العينة وتمـــر الأخرى وتسمى حزمة الإسناد إلى خلية الإسناد، ثم تنعكس الحزمتان النافذتان مـــن الخليتيـــن بواسطة مرآتين M_2, M_1 إلى مرآه مقطعية دوارة (Rotating Sector Mirror) تـدور بواسطة محرك بسرعة معينة بحيث تعكس كل حزمة بالتناوب عشرين مرة في الثانيـــة إلـــي المرآه M_3 التي تعكس هذه الحزم إلى وحدة تحليل الضوء[عدد الدوران في الثانية يختلف من جهاز إلى جهاز فمثلا يكون في بعض الأجهزة عشرين وفى البعض الآخر يكون عشرة].

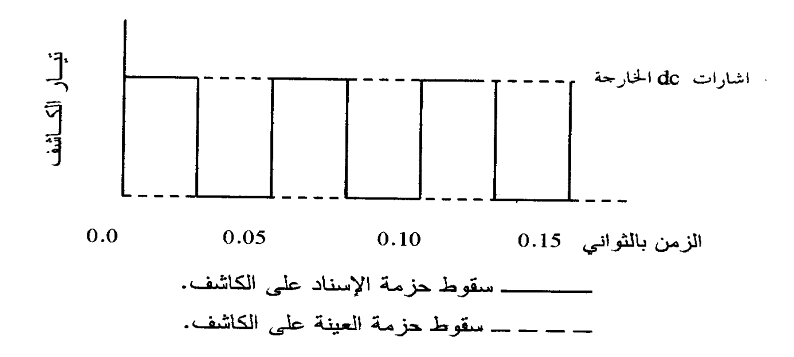


شكل (23): رسم تخطيطي للمسار الضوئي والوحدات الأساسية للمطياف المزدوج الحزمة الضوئية.

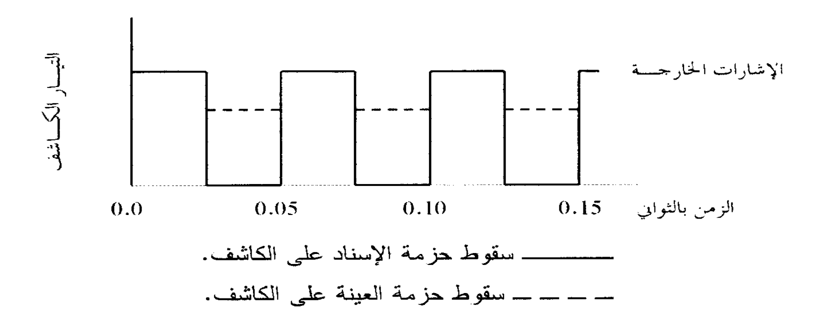
تعمل وحدة تحليل الضوء سواء كانت منشوراً أو محزوز حيود على فصل الأطـــوال الموجية وانتقاء طولاً موجياً معيناً أو شريطاً ضيقاً من الأطوال الموجيـــة ثـــم تمـــرره إلـــى الكاشف. يحول الكاشف الطاقة الإشعاعية الساقطة عليه باستشعاره الحراري للأشـــعة تحـــت

الحمراء إلى نبضات كهربائية تصل بعد ذلك إلى المكبر الذي يعمل على تكبيرها ومنه إلى وحدة التسجيل. عندما تكون شدة الضوء النافذ من كل من الخليتين متساوية، تكون شدة الضوء الساقط على الكاشف من كل منهما متساوية أيضاً، وبالرغم من أن كل من الحزمتين تمر بالتناوب من المرآة المقطعية إلا أن الإشارات الصادرة من الكاشف عن كل منهما تكون ثابتة أى تكون عبارة عن إشارات تيار مستمر d . c. signals (شكل 24). وفي هذه الحالة لا يستقبل الكاشف تلك الإشارات ولا يكبرها حيث إنه حسب تصميمه لا يستجيب إلا لإشارات التيار المتردد فقط.

عندما تمتص العينة طولاً موجياً معيناً في هذه الحالة تكون الإشارات الناتجة عن الحزمة الضوئية للعينة أضعف من تلك الناتجة عن الحزمة الضوئية للإسناد، يصدر عن الكاشف في هذه الحالة إشارات تيار متردد a c. Signals تردده 20 Hz حيث أن المرآة الدوارة تقطع الضوء 20 مرة في الثانية كما هو واضح في شكل (25) ويستقبل المكبر بعدئذ هذه الإشارات بتردد 20 Hz ويستجيب لها ويكبرها. الإشارات الصادرة من المكبر تعمل على دفع إسفين ضوئي Optical Wedge إلي الحزمة الضوئية للإسناد لكي تتساوي الحزمتان في الشدة مرة أخرى. يتصل الاسفين الضوئي مباشرة بسن المسجل ويتحركان بمقدار تحدده شدة الامتصاص عند كل طول موجي.



شكل (24): إشارات الكاشف في عدم وجود العينة.

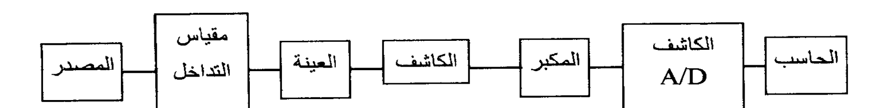


شكل (25): إشارات الكاشف في وجود العينة.

2:2 مطياف تحويل فورير Fourier Transform Spectrophotometer

تفضل المعامل الآن استخدام مطياف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورير FTIR. وكل يوم يزداد الإقبال عليه، وهذه الطريقة الحديثة تستخدم الفكرة القديمة لتداخل شعاعين من الضوء لتكوين نموذج تداخل، وهذا النموذج يعتمد على الفرق في طول مسار الشعاعين، وتسمى المعالجات الرياضية التي تحلل الموجة المركبة إلى مركباتها من الترددات تحويل فورير. وجاءت هذه التسمية بعد أن طور عالم الرياضيات الفرنسي Jeam Bapt, ste Fourier هذه الطريقة سنة 1800م. وبدون تفاصيل يكفى أن نذكر أنها عملية تكامل على شكل الموجة المركبة و يتم تنفيذ هذه العملية بواسطة الحاسب.

مقياس التداخل لميكلسون، الذي يمثل الوحدة الأساسية في المطياف، معروف منذ قرن مضى إلا أنه لم يستخدم في هذا المجال إلا بعد التقدم الهائل في تكنولوجيا الحاسبات. وشكل 26 يبين الوحدات الأساسية لجهاز FTIR .



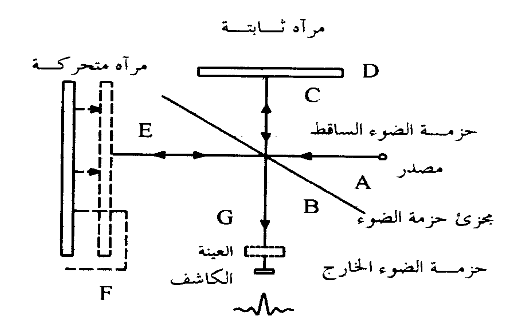
شكل (26): الوحدات الأساسية لجهاز FTIR.

طريقة عمل مطياف فورير FTIR

تمر الأشعة من المصدر إلى العينة من خلال مقياس التداخل قبل وصولها إلى الكاشف، وعند تكبير الإشارات بالمكبر الذي يستبعد الترددات العالية تتحول البيانات إلى أرقام بواسطة Analog - to - Digital Converter ثم تنتقل إلى الحاسب حيث يتم تحويل فورير.

مقياس ميكلسون للتداخل Michelson Interferometer

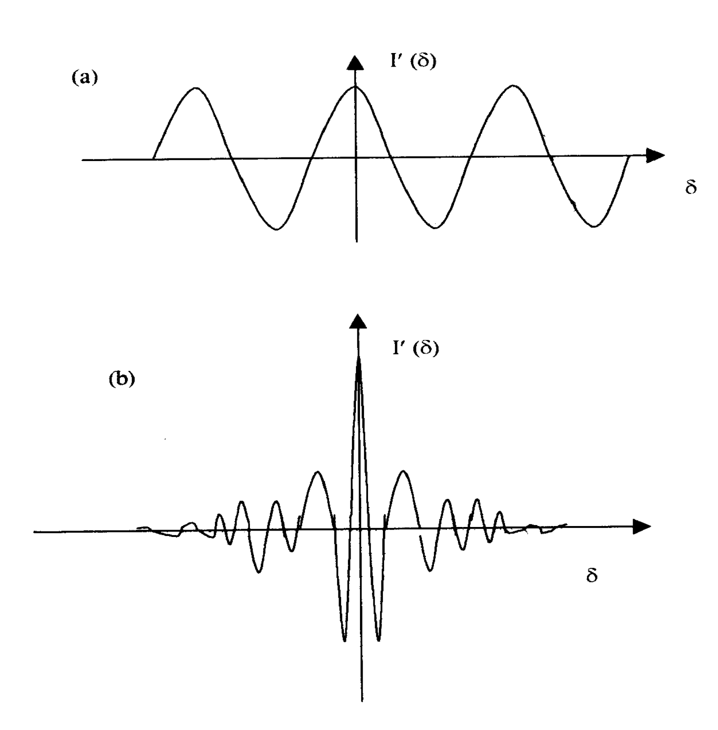
يتكون مقياس ميكلسون للتداخل، كما في شكل (27)، من مرآتين مستويتين موضوعتين على محورين متعامدين إحداهما تتحرك بسرعة ثابته والأخرى ثابته، بالإضافة إلى مجزئ للشعاع عبارة عن لوح نصف مفضض يميل بزاوية 45° على مستوى المرآتين. يسقط ضوء ذو طول موجي واحد من المصدر (A) على المجزئ (B) المصمم على أساس تجزيء الشعاع (A) إلى جزأين ، جزء ينعكس [الشعاع C] إلى المرآه (D) التي تعكسه إلى الخلف مرة أخرى إلى (B)، الجزء الثاني [الشعاع E] ينفذ إلى المرآه المتحركة F التي تعكسه خلفاً إلى (B). ينفذ و يعكس المجزئ الشعاعين السابقين على التوالي مرة ثانية ليتحدا في الشعاع (G) في اتجاه عمودي على انتشار الشعاع (A) ليصل إلى الكاشف.



شكل (27): مقياس التداخل لميكلسون.

إذا كان الفرق في مسار الشعاع من B إلى المرآتين D و F يساوى مضاعفات العدد الصحيح للطول الموجي أي $s = n\lambda$ حيث $n = 0, \pm 1, \pm 2$ فإن الشعاعين (G) يتحدان في

تداخل بناء ويصل الكاشف أشعة ذات شدة عالية. أما إذا كان الفرق في المسار يساوي $s = (n + ½)\lambda$ فإن الشعاعين يتحدان في تداخل هدمي ويصل الكاشف أشعة ضعيفة الشدة [يتغير طول المسار بتحريك المرآة المتحركة F]. والمرآة المتحركة F تتحكم في نوع التداخل فيصل الكاشف بالتناوب صور مضيئة ثم معتمة إذا تحركت المرآة (F) ببطئ بعدا عن أو قرباً من (B). وتكون الإشارات الصادرة من الكاشف كما هو موضح في الشكل (28). ويكون شكل نموذج التداخل في حالة الشعاع وحيد الطول الموجي كما في شكل (28.a). أما إذا كان الشعاع الصادر من المصدر متعدد الأطوال الموجية يكون نموذج التداخل كما في شكل (28.b).



شكل (28): نموذج تداخل (a) شعاع وحيد الطول الموجي،
(b) شعاع متعدد الطول الموجي.

يجب أن نذكر أنه لا بد من اختيار مادة المجزئ على أساس منطقة قيـــاس الطيـــف.
ترسب مواد مثل الجيرماتيوم أو أكسيد الحديد على أقراص شفافة للأشعة تحت الحمـــراء مـــن بروميد البوتاسيوم أو أيوديد السيزيوم للحصول على مجزئ في منطقة الأشعة تحت الحمـــراء الوسطى والقريبة. وتستخدم أفلام عضوية رقيقة من البولي إيثيلين تريفثاليت للمنطقة البعيدة.

المرآه المتحركة هي أهم وحدة في مقياس التداخل فيجب أن تكون حركتها الإتجاهية دقيقة تماماً لكي يمكن مسح مسافتين بحيث يأخذ فرق المسار قيمة محددة.

لاستنتاج المعادلات الأساسية لنظام تحويل فورير نعتبر أولا أبسط حالة وهـــي التـــي يكون فيها الشعاع الصادر من المصدر ذا طول موجي واحد ($\acute{\upsilon}_0$)، وأن هذا الشـــعاع يتجـــزأ بواسطة مقياس التداخل إلى موجتين متساويتي الشدة ($\acute{\upsilon}_0$) I. ويقيس الكاشف الشدة $I(\varphi)$ التي تساوى :

$$I(\varphi) = 2I\,(\acute{\upsilon}_0)\,[\,1 + \cos\varphi] \qquad (2.1)$$

ويمكن التعبير عن فرق الطور φ بدلالة فرق المسار الضوئي (s) للشعاعين الضوئيين والطـول الموجي λ_0

$$\varphi = \frac{2\pi s}{\lambda_0} \qquad (2.2)$$

وبالتعويض تصبح العلاقة السابقة على الصورة:

$$I(s) = 2I\,(\acute{\upsilon}_0)\,[\,1 + \cos 2\pi\,\acute{\upsilon}_0\,s] \qquad (2.3)$$

وكما ذكرنا فإن التداخل البناء يحدث عندما

$$s = n\lambda_0\,, \qquad n = 0 \pm 1 \pm 2 \,\ldots\ldots$$

والتداخل الهدمي يحدث عندما

$$s = (n + \tfrac{1}{2})\,\lambda_0$$

في مقياس تداخل ميكلسون الماسح، يتغير فرق المسار الضوئـــي بتحريــك إحـــدى المرآتين بسرعة ثابتة v. ينشأ عن هذا المسح تغيير شدة الموجة الصـــادرة جيبيـــاً بالنســـبة للزمن بتردد f يعتمد على العدد الموجي`υ وسرعة حركة المرآة v، أي أن:

$$f = 2\upsilon` \; v \qquad (2.4)$$

أما إذا كان الضوء الصادر من المصدر متعدد الأطوال الموجية أو مستمراً، في هـــذه الحالـــة تكون الشدة الناتجة عبارة عن حاصل الجمع أو التكامل على جميع الاهتزازات الناتجة عن كـل تردد ضوئي على التوالي. على ذلك تكتب المعادلة (2.3) بالنسبة للمصـــــدر المســـتمر علـــى الصورة التالية:

$$I(s) = 2\int_0^{\infty} I(\upsilon`)\,(1 + \cos 2\pi\upsilon`s)\, d\upsilon` \qquad (2.5)$$

ويمكن تجزيء الدالة I (s) إلى مركبتين إحداهما لا تعتمد على s وهي:

$$I(\infty) = 2\int_0^{\infty} I(\upsilon`)\, d\upsilon` \qquad (2.6)$$

والمركبة التذبذبية يمكن أن تأخذ قيما سالبة أو موجبة. وهذه المركبـــة هـــي، فـــي الواقـــع، المسئولة عن التركيب المميز لنموذج التداخل وتسمى دالة نموذج التداخل F(s)

$$F(s) = 2\int_0^{\infty} I(\upsilon`) \cos 2\pi\upsilon`s\, d\upsilon` \qquad (2.7)$$

وحيث أن: $I(\upsilon`) = I(-\upsilon`)$

فإن :

$$F(s) = 2\int_{-\infty}^{+\infty} I(\upsilon`) \cos 2\pi\upsilon`s\, d\upsilon` \qquad (2.8)$$

يبين شكل (28) نموذج التداخل في الحالتين، في حالة الشعاع وحيد الطول الموجـــي، والشعاع متعدد الأطوال الموجية . واضح من الشكل أنه يبدو من الصعب الحصول على بيانات مفصلة عن الطيف في نموذج التداخل الناتج عن لأشعة متعددة الأطوال الموجية أومن المصدر المستمر ولذلك نطبق الطريقة الرياضية لتحويل فورير. وهذه الطريقة تربط بين الطيـــف $I(\upsilon`)$ ودالة نموذج التداخل $F(s)$ كمايلى :

$$I(0) = 4 \int_{0}^{\infty} I(\upsilon`)\, d\upsilon` = 2\, I(\infty) \qquad (2.9)$$

$$I(\upsilon`) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(s) \cos 2\pi\, \upsilon` s\, ds \qquad (2.10)$$

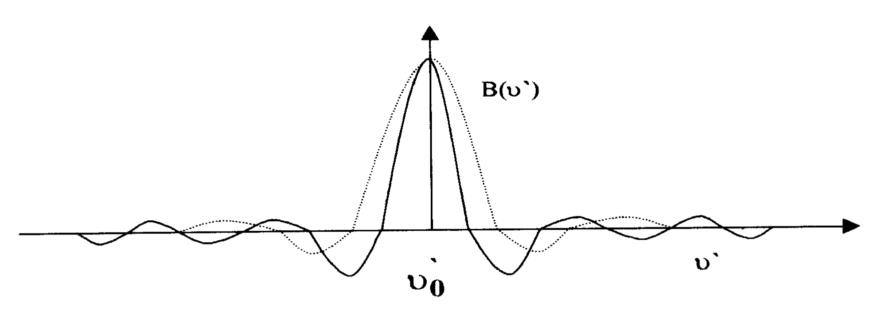
ولأن $F(s) = F(-s)$ فإن

$$I(\upsilon`) = 2\int_{0}^{\infty} F(s) \cos\, 2\pi\, \upsilon` s\, ds \qquad (2.11)$$

لحســـاب الطيـــف $I\ (\upsilon`)$ باســـتخدام العلاقـــة الجيبيـــة لتحويـــــل فوريـــــر الســــــابقة، يلـــزم معرفـــة نمـــوذج التداخـــل لفـــروق فـــي المســـار تصـــل إلـــى مالانهايـــة، ولكـــــن التحويـــل الـــذي يتـــم مـــن الناحيـــة العمليـــة يشـــمل تكـــامل علـــى إزاحـــــة محــــدودة وليســـت لانهائيـــة، المعالجـــة الرياضيـــة لتحويـــل فوريـــر تفـــرض حـــــدود لانهائيـــــة، ونتيجة لـــــهذا التقريـــب الحتمـــي فـــإن الشـــكل الظـــاهري للخـــط الطيفـــي ســـيظهر كمـــا فـــي شـــكل (29) حيـــث تكـــون مســـاحة الشـــريط الأساســـي عبـــارة عـــن سلســـلة مـــن الفصـــوص الموجبـــة والســـالبة التـــي تتنـــاقص ســـــعاتها حتـــــى تتلاشـــــى. يمكـــــن التخلـــص مــــــن هـــــذه الفصـــــوص أو الفلقـــــات (Lobes أوPods) بضــــرب $F(s)$ بدالـــة مناســـبة قبـــل إجـــراء تحويـــل فوريـــر والدالـــة المناســـبة تجعـــل شـــدة نمـــوذج التداخل يهبط إلى الصفر عنـــد كـــل مـــن نهايتيـــه بـــدون ظـــهور أي فصـــوص.

إذا كانت الأشعة الصادرة من المصدر ذات طول موجي واحد فإن الأشعة المتحدة التي تغادر الجهاز عند النقطة (B) تتداخل تداخلا بناء أو هدمياً حسب الفرق في طول المسار منB إلى D و من B إلى F .إذا كان طول المسارين متساوي أو كـــــان الفـــرق بينـــهما يســـاوى

مضاعفات الطول الموجي فإن التداخل يكون بناء أما إذا كان الفرق يساوى نصف العدد الصحيح لمضاعفات λ فإن التداخل يكون هدمياً.



شكل (29): الشكل الظاهري للخط قبل التصحيح وبعده.

عندما تتحرك F إلى B أو بعيداً عنها فإن الكاشف يسجل أشعة ذات شدة دورية. فإذا فرضنا أن المصدر يبعث ترددين منفصلين υ_1، υ_2 لهما نفس الطول الموجي فإن نموذج تداخل υ_1، υ_2 سيعطى نموذج التداخل الناتج من F ، D و يسجل الكاشف شدة معقدة و متغيرة عند تحرك F، ولكن تحويل فورير يحول هذه الإشارات بسرعة إلى الترددات والشدة الأصلية الناتجة من المصدر. وحتى إذا بعث المصدر ضوءا أبيض و نتج عن ذلك تداخل معقد فإن تحويل فورير سيعيد ذلك إلى التوزيع الأصلي للترددات. فإذا مر الشعاع المتحد الخارج من مقياس التداخل على العينة قبل وصوله إلى الكاشف فإن العينة ستمتص بعض الترددات ويظهر هذا الإمتصاص كفجوات في توزيع الترددات، هذا يعطى بعد التحويل طيف الإمتصاص العادي. فإنتاج الطيف يمكن أن نفكر فيه كما يلي:

تتحرك المرآه F خلال فترة من الزمن [ثانية مثلاً] مسافة حوالي واحد سم بينما تتجمع إشارات الكاشف (Interferogram) في كمبيوتر متعدد القنوات (Multi Channels). يسجل الكمبيوتر إشارات الكاشف في زمن قدره واحد من ألف من الثانية وأثناء تحرك المرآة تخزن البيانات في ذاكرة الكمبيوتر، يقوم الكمبيوتر بإجراء تحويل فورير على البيانات المخزونة وبعد ذلك يتم تسجيل الطيف المناسب على الورق.

أهم ميزة في FTIR هي سرعة التسجيل حيث يتم الحصول على الطيف بأكمله في صورة التداخل الذي يسجله الكمبيوتر خلال ثانية واحدة وهذا هو زمن التسجيل الفعلي. وحتى

لو أضفنا مثلا زمنا للحاسب وزمنا للتسجيل حوالي 15 ثانية فإن مجموع الزمن الذي نحصـــل فيه على الطيف الكامل يعتبر ضئيلا جداً مقارنة بالزمن الذي يستغرق في الحصول على نفــس الطيف في الأجهزة العادية والمميزات الأخرى هي:

1- في الأجهزة العادية يركز الضوء على شق ضيق و يسجل الكاشف صورة هـــذا الشـــق، والشق الرقيق يعطى قوة تحليل جيدة حيث سينفذ منه حزمة ضيقة من الأطوال الموجيـــة لتصل إلى الكاشف في أي لحظة لكن كمية الطاقة الكلية التي تمر في الجهاز تكون محدودة ويلزم تكبيرها باستخدام المكبر. في جهاز FTIR لا توجد حاجة إلى الشق وهذا يعنـــى أن كل طاقة المصدر تمر خلال الجهاز والحاجة إلى المكبر تقل. وتعتمد قوة التحليـــل علـــى حركة المرآة وسعة الكمبيوتر. لهذا السبب استخدم جهاز التداخل أولا في حالـــة منطقـــة الأشعة تحت الحمراء البعيدة حيث أن طاقتها أقل من طاقة أشعة المنطقة الوسطى.

2-قوة التحليل في جهاز FTIR ثابتة لكل أجزاء الطيف. في أجـــهزة المنشـــور ومحـــزوز الحيود تعتمد قوة التحليل على الزاوية التي يصنعها الشعاع مع المنشور أو المحزوز.

3- وجود الحاسب يساعد على عمليات أخرى مثل تحسين شكل الطيف.

3:2 طرق الانعكاس Reflectance Methods

تستخدم طرق الانعكاس في حالة العينات التي لا يمكـــن قياســـها بطريقـــة النفاذيـــة المعتادة. ويمكن تقسيم هذه الطرق إلي طريقتين:

1- قياس الانعكاس الداخلي Internal Reflectance Measurement

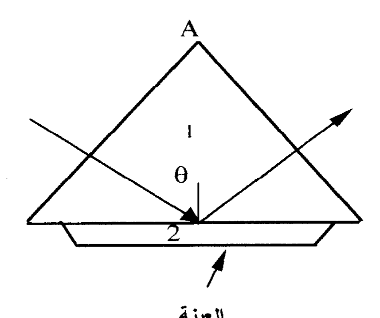
ويتم ذلك باستخدام خلية الانعكاس الكلى الموهن بالتلامس مع العينة.

2- قياس الانعكاس الخارجي External Reflectance Measurement

وفيها يتم قياس الأشعة تحت الحمراء المنعكسة من سطح العينة مباشرة.

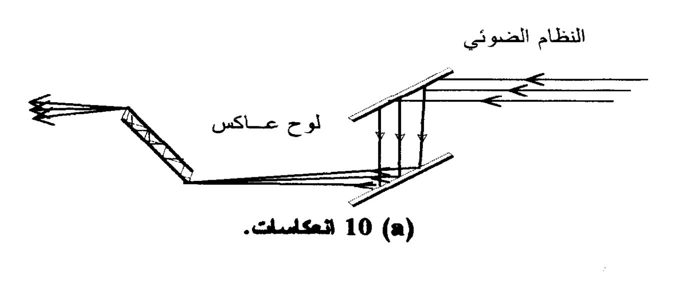
الانعكاس الكلى الموهن: Attenuated Total Reflectance

إذا سقط شعاع من الأشعة تحت الحمراء على السطح الخلفي لمنشور بزاوية θ أكــبر من الزاوية الحرجة فإنه يعانى انعكاساً كلياً. إذا طلى هذا السطح بالعينة فإن الأشعة تنفذ خــلال العينة عند الأطوال الموجية التي تمتصها بينما يحدث الانعكاس الكلى في مكان آخــر. عندئــذ يكون الانعكاس الكلى قد وهن عند هذه الأطوال الموجية. والعلاقــة بيــن شــدة الامتصــاص والأطوال الموجية للضوء المنعكس تشبه طيف امتصاص العينة مع بعض الخلافات في الشــدة النسبية وشكل أشرطة الامتصاص. وطريقة ATR (الانعكاس الكلى الموهن) مهمة خصوصــاً في حالة العينات التي لا يمكن دراستها بطرق الامتصاص العادية و التي لا تذوب في المذيبــات المناسبة للأشعة تحت الحمراء مثال على هذه المواد أفلام البوليميرات أو الفوم، المنســوجات، العجائن السميكة، الطلاء مثل أفلام الدهانات ، أحبار الطباعة على المعادن والمعــادن. يمكــن تسجيل الطيف بواسطة عاكس متطور بطريقة تعتمد على الانعكاس الكلى للضوء. إذا علــم أن معامل انعكاس المنشور1 (الشكل 30) أكبر من معامل إنكسار 2 و إذا كانت زاوية الســقوط θ أكبر من الزاوية الحرجة فإن الحزمة الضوئية للأشعة تحت الحمراء في2 سوف تعانى انعكاسا كلياً عند سطح التلامس بين 2,1 وحزمة الضوء يجب أن تقطع مسافة قصيرة جداً (عدد قليــل من الميكرون) في الوسط 2 قبل نفاذها مرة ثانية إلى 1، إذا امتص الوسط 2 جزءاً من الضــوء فإن الحزمة النافذة سوف توهن بدلا من أن تنعكس كلياً. هذا المبدأ يمكن أن يمتد لينتج طيــف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للوسط 2 وهذه الطريقة تسمى الانعكاس الكلى الموهن ATR.

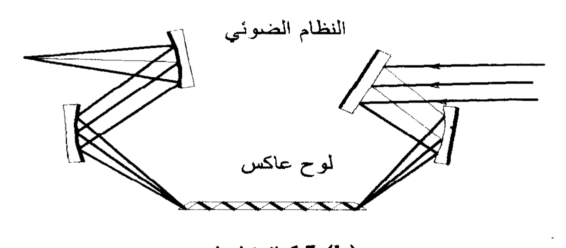


شكل (30): الانعكاس الكلى.

الانعكاس الواحد في الوسط (الشكل 30) ينشأ عنه طول مسار قصير جداً في الوسط 2 وينشأ عن ذلك طيف ضعيف الشدة إذا لم يحدث تكرار الانعكاس كما في الشكل (31). هـذا النظام يمكن إدخاله إلى حزمة الضوء في مطياف الأشعة تحت الحمراء. وبذلك يمكن الوصول إلى عدد من الانعكاسات يمكن أن يصل إلى 25 انعكاساً وبهذا نحصل على طيف يشابه طيف الامتصاص العادي.



(a) 10 انعكاسات.



(b) 15 انعكاسات.

شكل (31): وحدة انعكاس كلي.

نجاح الطريقة يعتمد على استخدام الوسط I المنفذ لضوء الأشعة تحت الحمراء و الذي له معامل انكسار عالي (μ = 2.5 - 3.5). شدة الطيف تعتمد على درجة الالتصاق بين البلورة والعينة وعلى مساحة الالتصاق وزاوية الانعكاس. وعمق نفاذية الشعاع في الانعكاس الكلي الموهن دالة لطول الموجة λ شكل (32) ومعامل انكسار المنشور وزاوية سقوط الشعاع θ.

ويمكن تعيين عمق النفاذ dp للوسط الذي لا يمتص من الصيغة التالية:

$$dp = \frac{(\lambda / n_1)}{2\Pi\left[\sin\theta - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2\right]^{0.5}} \qquad (2.12)$$

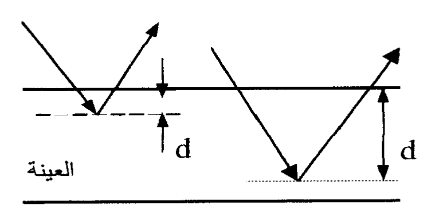
حيث n_1 معامل انكسار العينة.

n_2 معامل انكسار منشور الانعكاس الكلى الموهن.

ويتضح من هذه المعادلة ما يلي:

1 – زيادة عمق النفاذ مع زيادة الطول الموجي.

2 – لأي قيمة من n_1/n_2 يقترب عمق النفاذ من القيمة العظمى في إتجاه الزاويــــة الحرجــة للانعكاس الداخلى(θ_c).



شكل (32): تأثير الطول الموجي على مقدار عمق الاختراق.

وتصنع مادة المنشور أو البلورة المستخدمة من مادة قليلة الذوبان في المـــاء ولـــها معـــامل إنكسار كبير جداً. هذه المواد تشمل :

Thalium iodide (KRS-5), Germanium(Ge) , Zinc Selenide(Znse).

وخواص هذه المواد موضحة بالجدول (4).

جدول(4): خواص مادة المنشور.

المادة	معامل الإنكسار	الخواص
KRS-5	2.4	تذوب في القاعدة bases تذوب قليلاً في الماء لا تذوب في الأحمــاض، لينه Soft ،سامة جداً ولابد من الحذر عند استخدامها.
Zn Se	2.4	لا تذوب في الماء أو المذيبات العضوية والأحماض المخففة و القاعدة.
Ge	4	لا تذوب في الماء، هش.

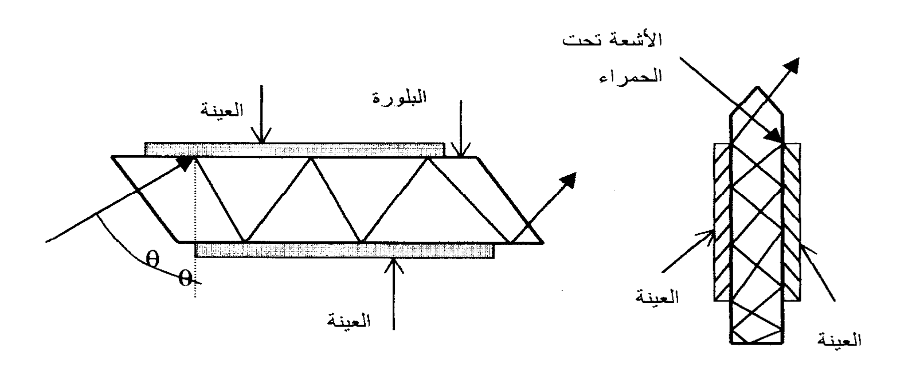
تتكون الوحدة من جزأين أساسيين.

1- بلورة optical system وتقوم بدور الوسط العاكس.

2- مجموعة بصرية وعملها تركيز أشعة المصدر على السطح الأمامي للبلورة وفـي بعـض الأحيان تجمع الأشعة النافذة وتوجهها إلى وحدة تحليل الأشعة.

لكي يحدث الإنعكاس الكلى الموهن لابد أن يوجد فرق كبير بين معامل إنكسار الوسـط العاكس والعينة. وبما أن معامل إنكسار معظم العينات يكون في حدود الواحد فإن معامل إنكسار الوسط يجب أن يكون على الأقل 2.

في البداية كان الوسط العاكس على شكل منشور وكان يتم تكبير زاوية سقوط الشعاع حتى يمكن الحصول على أنسب طيف بالشدة المناسبة وكانت المجموعة البصرية لهذه الأجهزة ليست عالية الحساسية مما يؤدى إلى صعوبة تحليل بعض العينات. وقد استبدل هذا النظام فـي الأجهزة الحديثة باستخدام نظام الإنعكاس المتعدد ويستخدم فيه ألواح عاكسة على شكل مقطع من متوازي أضلاع أو معين شكل (33).



شكل (33): الإنعكاس الداخلي المتكرر.

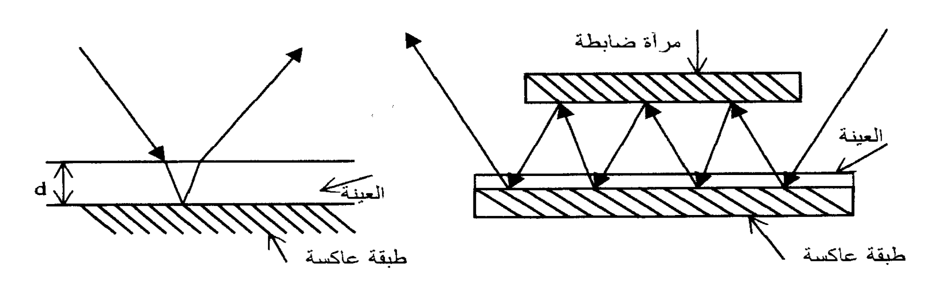
ويوجد نوعان من وحدة الانعكاس المتعدد أحدهما ثابت الزاوية والثاني متغير الزاوية. يستخدم في النوع الأول ألواح عاكسة ذات أبعاد 20mm × 30 mm وسمك 3mm وتعطـى 9

أو 10 إنعكاسات عند زاوية إنعكاس 45° . هذه الوحدة ذات حساسية كافية لمعظم الاستخدامات. يمكن تغيير سمك هذه الألواح لتغيير عدد الإنعكاسات للحصول على الطيف المناسب الشدة.

النظام البصرى في الوحدة التي تستخدم زاوية سقوط متغيرة يكون أكثر تعقيداً من النظام في الوحدة السابقة، حيث تستخدم مرايا مقعرة لتكبير أشعة المصدر على السطح الأمامي للوح العاكس ومجموعة أخرى لتركيز الأشعة الخارجة من السطح العاكس. وأبعاد الألواح العاكسة فى هذه الوحدة يكون في حدود 50mm×20 mm وسمك 2 mm وتعطى 25 إنعكاسا عند زاوية سقوط 45° .

الانعكاس المنظاري Specular Reflectance

في الإنعكاس الخارجي تركز الأشعة الساقطة على العينة ويمكن حدوث شكلين من الإنعكاسات أحدهما يسمى الانعكاس المنظارى Specular والآخر يسمى الانعكاس المنتشر diffuse ، لقياس الإنعكاس الخارجي للأشعة المنعكسة من السطح لابد إذن أن تكون العينة عاكسة أو تكون ملتصقة من الخلف بمادة عاكسة. ويحدث الإنعكاس المنظارى عندما تكون زاوية إنعكاس الأشعة الساقطة مساوية لزاوية السقوط كما في الشكل (34). كمية الضوء المنعكسة تعتمد على زاوية السقوط ومعامل الإنكسار وخشونة السطح وخواص امتصاص العينة. والتطبيق المفيد لهذه الطريقة هو دراسة أسطح الطلاء مثل أسطح المعادن المعالجة، والدهانات و البلمرات .

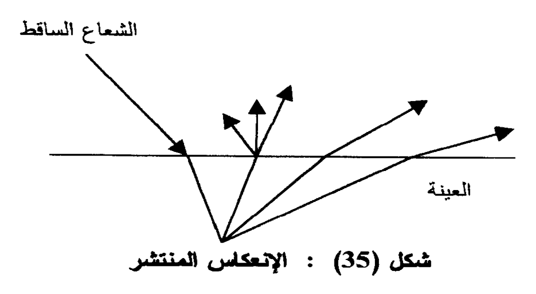


(a): إنعكاس متكرر. (b): إنعكاس منظاري

شكل (34) : انعكاس منظارى متكرر

الإنعكاس المنتشر: Diffuse reflectance

عندما تسقط الأشعة على سطح مادة فإنها إما تمتص أو تنعكس مباشـــرة كمـــا فـــي الإنعكاس المنظارى Specular أو إنها تنتشر متشتتة في مســـاحة واســـعة. والإنعكاســـات المنتشرة في كل الإتجاهات يطلق عليها الإنعكاسات المنتشرة [كما في الشكل (35) فـــي هـــذه الطريقة تخلط العينات في صورة مسحوق بمسحوق KBr. تعكس خلية الإنعكاسات المنتشـــرة الأشعة إلىالمسحوق و تجمع الأشعة المنعكسة خلال زاوية كبيرة. هذه الطريقة معقدة جداً فـــي حالة المساحيق.



شكل (35) : الإنعكاس المنتشر

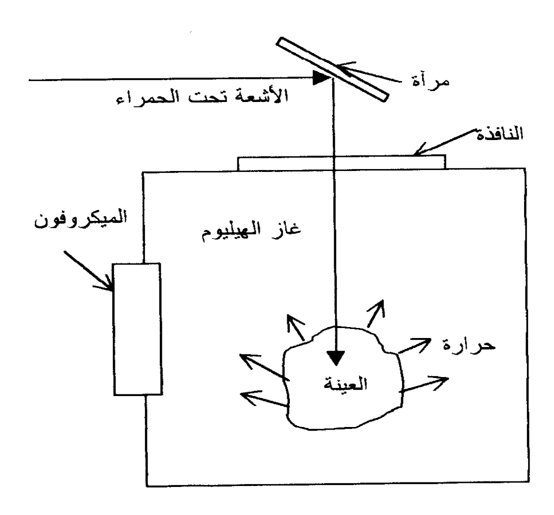
وقد طور كيوبلكا ومنك Kubelka & Munk نظرية توصف الإنعكـــاس المنتشـــر لعينات المساحيق وتربط بين تركيز المسحوق وشدة الأشعة المشتتة والمعادلة التي وصفاهـــا هي :

$$\frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}=\frac{C}{K}$$

حيث R_∞ الإنعكاس المطلق لطبقة المسحوق و c تركيز العينة و K معامل الإمتصاص المولـــى Molar extenction coefficient.

4:2 الطيف الضوء ــ صوتي Photo Acoustic Spectroscopy [PAS]

بنيت هذه الطريقة على أساس تحويل الأشعة تحت الحمـــراء المعدلـــة Modulated إلى ذبذبات ميكانيكية. ويمكن قياس المادة في صورها الثلاث الصلبة والسائلة و الغازية بـــهذه الطريقة. تظهر أهمية هذه الطريقة في حالة المواد عالية الإمتصاص مثل الكاوتشوك والفحـــم. عندما تمتص العينة الأشعة تحت الحمراء المعدلة Modulated فإن المادة تســـخن و تـــبرد حسب الاستجابة للأشعة التي تصل العينة. وهذا النموذج من التسخين و التبريد يتحـــول الـــى موجة ضغط يمكن كشفها بالميكروفون وشكل (36) يوضح خلية PAS .



شكل (36): خلية الطيف الضوء- صوتى.

طريقة الطيف الضوء – صوتي مفيدة جداً لأن الإشارة المكتشفة detected تتناســـب مع تركيز العينة ويمكن استخدامها في حالة العينات عالية الإمتصاص أو السوداء جداً. هـــذه الطريقة تمسح في الغالب المادة من السطح أو لعدة ميكرو مترات تحت الســـطح لذلـــك فـــهي طريقة لها أهمية خاصة في دراسة السطوح.

5:2 طرق القياس المشتركة Combination Techniques

التحاليل الجرافومترية الحرارية TGA طريقة لقياس الفقد في كتلـــة العينـــة عنـد تسخينها ويمكن الحصول منها على معلومات كمية عن عملية تحلل العينة ولكـن لا نسـتطيع تمييز نواتج التحلل باستخدام هذه الطريقة و يتم الآن استخدام طريقتي IR , TGA مشـتركين في جهاز واحد للحصول على معلومات كمية ووصفية عن نواتج التحلل في المراحل المختلفة. كما تستخدم طريقة IR مشتركة مع طريقة الغاز جرومـــاتوجرافى GC-IR لمعرفـة تركيـب المواد الناتجة.

6:2 طرق تحضير العينات Sampling Techniques

تعيين التركيب الجزيىء لمدة ما من طيف إمتصاصها للأشعة تحت الحمـــراء يشـمل ثلاثة مراحل، تحضير العينة، تسجيل الطيف بالمطياف ثم تفسير الأطياف. لا تقـل أهميـة أي مرحلة عن الأخرى ووجود خطأ ما في أي من هذه المراحل يتسبب في عدم دقة النتائج. معنى ذلك أنه عندما نرغب في الحصول على طيف مادة ما يجب أن نختار أولاً الشكل المناسب الذي تكون عليه العينة التي يتم عليها القياس. والأشكال المختلفة التي يمكن أن تكون عليها العينـة هي :

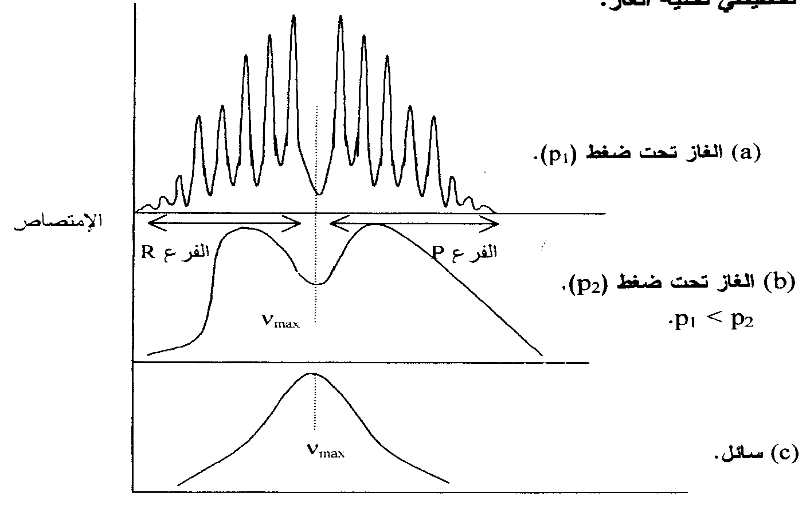
1- محلول في مذيب مناسب أو سائل.
2- فيلم رقيق من السائل أو الصلب [في حالة البلمرات مثلا].
3- عجينه ملساء.
4- قرص مضغوط لخليط من بروميد البوتاسيوم و العينة.
5- سطح أملس ينعكس منه الشعاع.
6- غاز.

الغازات Gasses

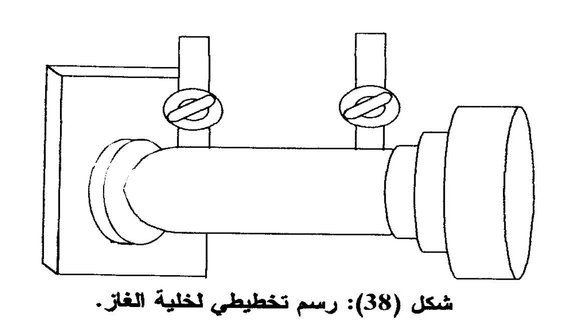
عند دراسة التركيب الجزيىء لمادة ما، من الأفضل دراسة الجزيئات وهى غير واقعـة تحت تأثير المؤثرات الخارجية، مثل تأثير الجزيئات المجاورة (كما في حالة الغـــازات). عنـد

ضغط الغاز المنخفض (أقل من 10^{-2} جو) لا تؤثر الجزيئات المجاورة على الجزيء إلا بأقل قدر ويكون التغير في مستويات الطاقة الجزيئية ضعيف. الجزيء في حالة الغازات حـــر الـــدوران والتذبذب أيضا حيث أن التأثير المتبادل بين الجزيئات يمثل أدنى قيمة له، لـــذا يكـــون طيـــف الأشعة تحت الحمراء للغاز عبارة عن أشرطة إمتصاص عريضة ناشئة عن تراكب عديد مـــن أشرطة الدوران الحادة على أشرطة الذبذبات.

يسجل طيف الأشعة تحت الحمراء للغازات في خلايا على هيئة أسطوانة جدرانها مـــن البيركس Pyrex وقاعدتيها (النوافذ) من مادة شفافة منفذة للاشعة تحت الحمراء مثـــل KBr أو Na cl، ويتراوح طولها من واحد سنتيمتر إلى 10 سم. توضع الخلية فـــي مســـار شـــعاع الضوء مباشرة. في بعض القياسات تتكرر إنعكاسات الضوء في الخلية (خلية الغـــاز متعـــددة الإنعكاسات) ولذلك توضع مرايا في مسار شعاع الضوء لتتيح له الإنعكاس عدة مـــرات خـــلال الخلية لزيادة حساسيتها وطول مسار الضوء. يمكن بسهولة تسجيل طيف إمتصـــاص الأشـــعة تحت الحمراء للغازات حيث يسهل التحكم في تركيز العينات بتغيير ضغط الغاز. وتزود الخليـــة بفتحات لقياس الضغط والتفريغ. تستخدم الخلية في دراسة ملوثات الـــهواء والشـــوائب فـــي الغازات. يعتمد شكل طيف الغاز على ضغطه كما في شكل (37) وشـــكل (38) يوضـــح رســـم تخطيطي لخلية الغاز.



شكل (37): طيف المادة في الحالة الغازية.



شكل (38): رسم تخطيطي لخلية الغاز.

السوائل Liquids

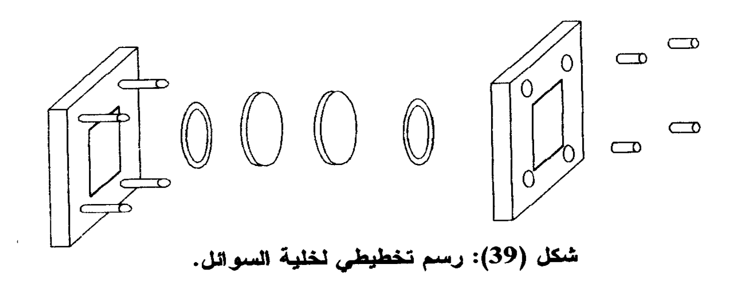
أ- السوائل اللزجة أو الغليظة Viscous Liquids

توضع نقطة من السائل فوق قرص [نافذة] من مادة الهالوجينات القلوية مثل بروميد البوتاسيوم أو كلوريد الصوديوم ويغطى القرص بقرص آخر مماثل ويضغط على القرصين معاً ضغطاً خفيفاً عن طريق ماسك فيتكون بينهما فيلم رقيق. إذا حدث وكانت شدة امتصاص العينة ضعيفة بسبب صغر سمك العينة فيمكن وضع رقائق فاصلة بينهما من التفلون أو الرصاص أو الألمونيوم للحصول على السمك المناسب .هذه الرقائق يختلف سمكها من 0.06 mm إلى1 mm. السوائل تحتاج الي سمك يصل 0.025mm لكي تعطى الطيف المناسب. هذه الخلية لا تصلح للسوائل المتطايرة و الخفيفة لأنها تسيل من جوانب الخلية قبل التسجيل وشكل (39) يوضح شكل تخطيطي للخلية.

ب ـ السوائل الطيارة غير اللزجة Non-viscous Liquids (Volatile)

توجد أنواع مختلفة من الخلايا المنفذة للأشعة تحت الحمراء خاصة بالسوائل منها الخلايا ذات السمك الثابت المحكمة، للسوائل الطيارة ومن عيوبها عدم إمكانية تنظيف الأقراص أو النوافذ قبل و بعد التسجيل. وهناك الخلايا النصف دائمة والتي يمكن فكها لتنظيف النوافذ. والشكل يبين مكونات هذه الخلية. والرقائق كما ذكرنا من قبل متغيرة السمك فيمكن التحكم في

سمك العينة. ويوجد نوع آخر من الخلايا محكمة ومتغيرة السمك مزودة بنظام لتغيير السمك و تدريج لقراءة قيمة السمك. يساعد التدريج على التحكم وضبط السمك بدقة.



شكل (39): رسم تخطيطي لخلية السوائل.

أهم عنصر في اختيار الخلية المناسبة هو مادة النوافذ ومن أهم خصائص مادة النوافذ أن تكون منفذة للأشعة الساقطة عليها. والجدول المرفق يوضح أهم المواد المستخدمة وخصائصها.

مادة النافذه	منطقة القياس cm^{-1}	معامل الإنكسار	الخواص
كلوريد الصوديوم NaCl	$4000cm^{-1}$- $600cm^{-1}$	1.52	يذوب فى الماء، قليل الذوبان في الكحول، رخيص الثمن، مقاومة متوسطة للصدمات الميكانيكية والحرارية. سهل الصقل.
بروميد البوتاسيوم KBr	$4000cm^{-1}$- 400 cm^{-1}	1.5 3	يذوب فى الماء والكحول وقليل الذوبان في الأكاسيد والقاعدة. تمتص الماء. مقاومته للصدمات جيدة.
فلوريد الكالسيوم Ca F2	$4000cm^{-1}$- $1100cm^{-1}$	1.4	لا يذوب في الماء، يقاوم الأحماض والقاعدة،لا يتعتم، مفيد فى حالة الضغوط المرتفعة.
فلوريد الباريوم Ba F2	4000 cm^{-1} - 800 cm^{-1}	1.45	لا يذوب فى الماء ويذوب فى NH4 Cl7 ، لا يتعتم، حساس للصدمات الميكانيكية والحرارية.
كلوريد البوتاسيوم KCl	4000 cm^{-1}-400 cm^{-1}	1. 5	له خواص مشابهه NaCl ولكنه أقل ذوبان فى الماء ويمتص الماء.
بروميد السيزيوم Cs Br	4000 cm^{-1}-250 cm^{-1}	1.7	يذوب في الماء والأحماض ويمتص الماء.
أيوديد السيزيوم CsI	$4000cm^{-1}$- 200 cm^{-1}	1.7	يذوب في الماء والكحولات ويمتص الماء.

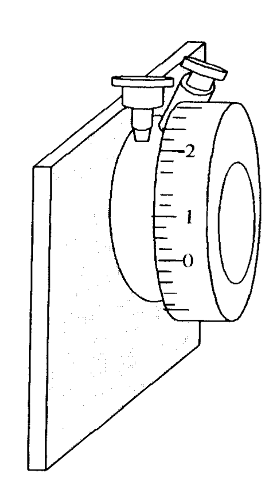
إذا كان إمتصاص المادة المراد تسجيل طيفها، سواء كانت سائلة أو صلبة، قويا و يصعب تسجيله وكان من السهل إذابة المادة في مذيب عضوي، يفضل تسجيل طيف محاليل هذه المواد في المذيبات. و تستخدم نفس الخلايا التي تستخدم في حالة السوائل ولكن يجب وضع خلية مملوءة بالمذيب في المسار الآخر للضوء لطرح إمتصاص المذيب من إمتصاص المحلول لنحصل على إمتصاص المادة فقط.

ولابد أن تتوافر الخواص التالية للمذيب المناسب:

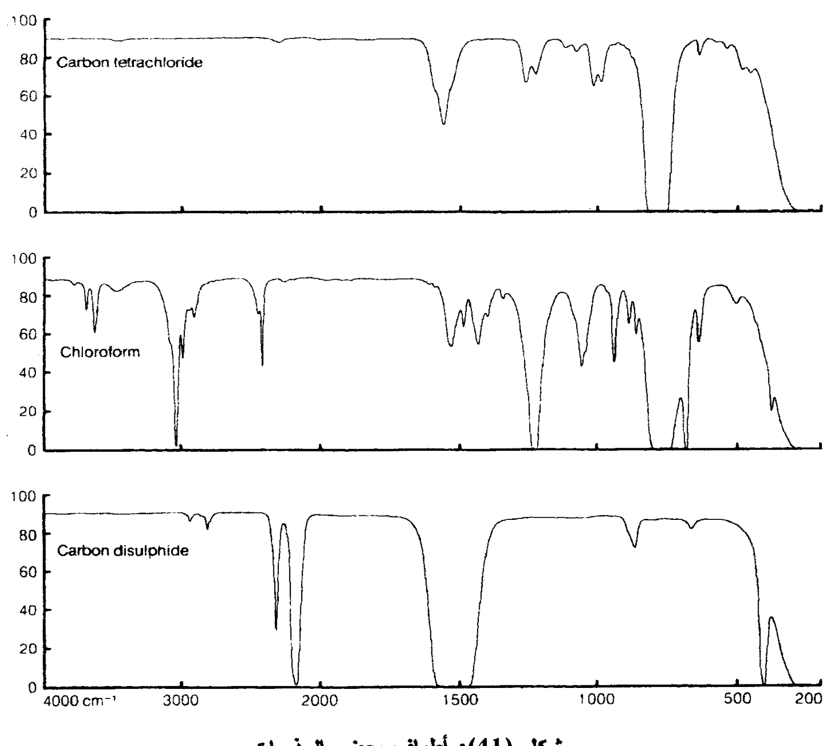
1- لا يكون للمذيب إمتصاص قوى فى منطقة القياس.

2- لا يتفاعل مع المذاب.

ومن أهم المذيبات المستخدمة رابع كلوريد الكربون، الكلوروفورم و ثـــاني كـــبريتيد الكربون. لا يوجد مذيب واحد يغطى منطقة طيف الأشعة تحت الحمراء بأكملها ولكـــن يمكـــن إستخدام أكثر من مذيب حسب المنطقة التي لا يمتص فيها هذا المذيب وشكل (40) يوضح رسم تخطيطي لخلية متغيرة السمك. كمايبين شكل(41) أطياف بعض المذيبات الشائعة الاستخدام.



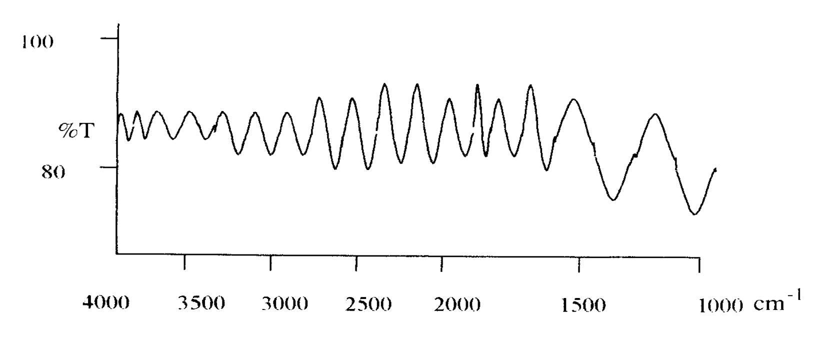
شكل (40) : رسم تخطيطي للخلية متغيرة السمك



شكل (41): أطياف بعض المذيبات.

تعيين و معايرة سمك الخلية

من المفيد أن نعرف بدقة سمك الخلية التي تحتوى السوائل والمحاليل وخصوصاً في حالة القياسات الكمية. يمكن أن يتم ذلك بطريقة حساب عدد حلقات التداخل interference fringes كما يلي: توضع الخلية فارغة في مسار الضوء في المطياف ويتم تسجيل منطقة من الأطوال الموجية. سيظهر نموذج تداخل مثل الموضح في الشكل (42) و تتغير سعة الموجة من 2% إلى 15 % حسب حالة النوافذ.



شكل (42): نموذج التداخل في الخلية.

عندما تسقط الأشعة عمودياً على سطح الخلية شكل (43) فإن معظمها ينفذ في خـــط مستقيم مثل A وبعض منها يعانى إنعكاساً مزدوجاً داخل الخلية مثل B الـــذي ســـوف يقطـــع مسافة 2l زيادة عن A. إذا كان فرق المسار 2l يساوى عدداً صحيحاً من الأطوال الموجية أي $2l = n\lambda_1$ فإن الشعاعين B, A يكونـان في طور واحد وتكون شدة الشعاعين قيمة عظمى A + B مثل النقطتين a,c كما في الشكل (43) بينما تكون شدتيهما قيمة صغرى مثل النقـــط b,d عندما يكون فرق المسار

$$2l = (n + \tfrac{1}{2})\,\lambda_2$$

فإذا كان λ_1 هو طول الموجة عند القيمة العظمي (a) و λ_2 طول الموجة عند القيمة الصغـــرى التي تليها مباشرة في شكل (43) أي عندما تكون

$$2\,l = n\lambda_1\,,\;\; 2\,l = (n + \tfrac{1}{2})\,\lambda_2 \qquad (2.13)$$

فإذا عوضنا عن قيمة n نجد أن :

$$2\,l = \lambda_2\left[\frac{2l}{\lambda} + \frac{1}{2}\right] \qquad (2.14)$$

وبدلالة التردد

$$\upsilon_1' = \frac{1}{\lambda_1}\;\; cm^{-1}\;,\;\; \upsilon_2' = \frac{1}{\lambda_2}\;\; cm^{-1}$$

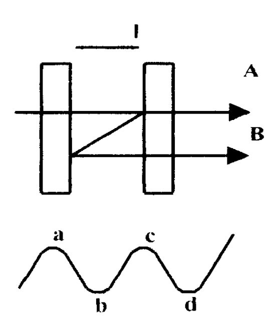
$$\therefore\ 2\,l\,\upsilon'_2 = 2\,l\,\upsilon'_1 + \tfrac{1}{2} \qquad (2.15)$$

أو

$$4\,l\,\upsilon'_2 = 4\,l\,\upsilon'_1 + 1$$

وهذا يعطى

$$l = \frac{1}{4(\upsilon'_2 - \upsilon'_1)}\ \text{cm} \qquad (2.16)$$



شكل (43) : مسار الأشعة داخل الخلية الفارغة

لقياس l نحدد قيمة العدد الموجي عند القيمة العظمى والعدد الموجي عند القيمة الصغرى التي تليها مباشرة ولكن من الناحية العملية لابد أن نقيس عدد كامل من الهدب Fringes وليكن العدد الموجي υ'_1 عند أول قيمة عظمى و υ'_2 عند القيمة العظمى لعدد كامل من الهدب فيصبح السمك

$$l = \frac{N}{2(\upsilon'_2 - \upsilon'_1)}$$

فمثلا إذا كانت

$$\upsilon'_1 = 500\ \text{cm}^{-1},\ \upsilon'_2 = 1980\ \text{cm}^{-1},\ N = 30$$

إذن

$$l = \frac{0.5\,N}{(\upsilon_2' - \upsilon_1')}\ mm = \frac{5 \times 30}{(1980 - 500)} = 0.1014\ cm$$

مثال: إذا كان عدد القيم العظمى بين الترددين $3780-1180\ cm^{-1}$ يساوى 13 إحسب سمك الخلية.

الحل:

$$l = \frac{N}{2(\upsilon_2' - \upsilon_1')} = \frac{5 \times 13}{3780 - 1180}$$

$$= 2.5 \times 10^{-3}\ cm$$

العينات الصلبة Solid Samples

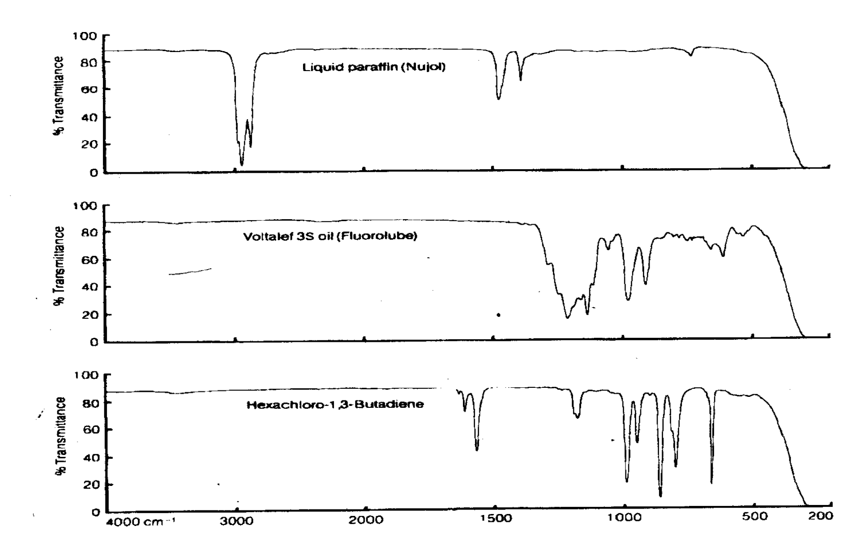
أهم عامل يجب أخذه في الاعتبار للحصول على أفضل طيف للمادة هو حجم الحبيبات. من الوجهة النظرية يتحتم أن يكون حجم الحبيبات أقل من طول الموجة الساقطة عليها لتقليل تشتت وإنكسار الأشعة.لذّا يجب أن لا يزيد حجم الحبيبات عن 2 ميكرون للعينات التي تقاس في المنطقة من $5000 - 200\ cm^{-1}$. للحصول على الأحجام المناسبة للحبيبات يلزم طحن العينات مما ينشأ عنه رفع درجة حرارتها أو تغيير شكلها البلوري. يمكن التغلب على مساوئ الطحن إما بتبريد العينة أثناء الطحن أو الطحن لفترات دورية قصيرة.

أما العامل الثاني الذي يجب أخذه في الاعتبار للحصول على طيف جيد هو ضرورة تقارب معاملي إنكسار المادة والوسط الموزعة فيه المادة. وهذا التقارب يقلل من تشتت أو إنكسار الأشعة ولا يتسبب في إزاحة أو تشويه أشرطة الإمتصاص.

طريقة المعلق Mull

أبسط طريقة لتحضير العينات الصلبة التي لا تذوب في مذيب مناسب هي طريقة توزيع حبيبات العينة في سائل شفاف غليظ القوام مثل زيت البرافين أو Nujol. في هذه الطريقة تطحن العينة جيدا إلى مسحوق ناعم، يقلب جزء من المسحوق جيدا في عدة قطرات من السائل اللزج ثم يضغط المعلق بين قرصين من بروميد البوتاسيوم أو كلوريد الصوديوم أو

أيوديد السيزيوم فيتكون فيلم رقيق للمخلوط بين القرصين. في هذه الطريقة يجب أن يكون حجم الحبيبات صغيراً جداً لتلافى التشتت والإنكسار و هذا يفقد المادة أحد خصائصها التركيبية حيث تفقد الخاصية البلورية. ومن عيوب هذه الطريقة كذلك أنه لا يمكن إجراء دراسات كمية على العينات حيث لا يمكن التحكم في سمكها أو تجانسها وأيضا تركيزها ، علماً بان هذا السائل شفاف في منطقة الأشعة تحت الحمراء ولا يتفاعل مع المواد .يوضع في المسار الأخر للضوء عينة من هذا السائل لطرح الطيف الخاص به من طيف العينة.شكل (44) يبين طيف بعض المواد التى تستخدم Mull.



شكل (44): طيف Nujol وبعض مواد Mull.

طريقة الصهر Melting Method

يمكن صهر كمية صغيرة من المادة ، التي لها نقطة إنصهار منخفضة بين قرصين من بروميد البوتاسيوم ثم تبريد القرصين فتتكون طبقة رقيقة من المادة يمكن قياس طيف إمتصاصها ولكنها طريقة غير كمية.

طريقة الأفلام الرقيقة من المحاليل Thin Films

تذاب المادة في مذيب مناسب ثم يصب المحلول على لوح من الزجاج أو بروميد البوتاسيوم و يترك المذيب عند درجة حرارة مناسبة أو تحت تفريغ حتى يتبخر. يمكن سحب الفيلم بسهولة وقياسه. هذه الطريقة كمية ودقيقة. يجب أن يتوافر في المذيب الخصائص التالية:

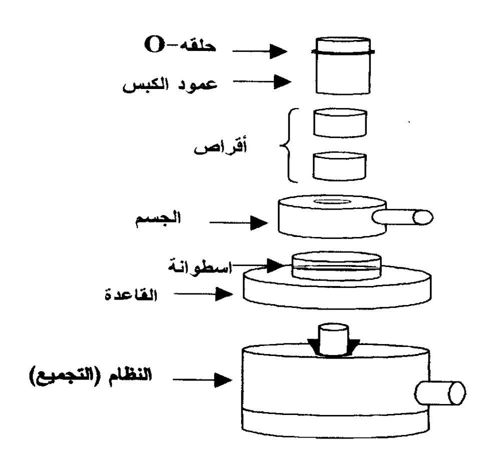
1- قدرته على إذابة المادة تماما.

2- له درجة غليان منخفضة و يتطاير بسهولة.

3- لا يتفاعل مع المادة.

طريقة أقراص بروميد البوتاسيوم KBr Disc Method

تعد العينة أولاً على هيئة مسحوق ناعم. يضاف من 1-3 ملليجرامات من المادة على حوالى 200 ملليجرام من آي من بروميد البوتاسيوم أو أيوديد السيزيوم ويقلب المخلوط جيداً للحصول على خليط متجانس. يوضع الخليط في قالب خاص شكل (45) ثم يضغط على العينة أثناء التفريغ لسحب بخار الماء للحصول على قرص شفاف متماسك.



شكل(45): الأجزاء المختلفة لقالب أقراص بروميد البوتاسيوم.

تتميز هذه الطريقة بمايلي:

ا – يمكن حساب تركيز العينة وسمك القرص مما يساعد على إجراء دراسة كمية لطيف المادة.

ب– يمكن توزيع حبيبات المادة توزيعاً متجانساً في الوسط كما أن حجم الحبيبات لا يلزم أن يكون صغيرا إلى حد يفقد المادة خواصها البللورية.

ج– يمكن حفظ القرص لفترة طويلة لإعادة القياس عليه مرة أخرى إذا لزم الأمر.

ويجب أخذ الإحتياطات لكى لايمتص القرص بخار الماء من الجو فتظهر خطوط الماء في الطيف كما أن إمتصاص الماء يقلل من شفافية القرص وهذا يؤثر علـــى شـــكل أشـــرطة إمتصـــاص مجموعات OH، NH.

العينات المجهرية Micro Samples

طيف الأشعة تحت الحمراء أداة ممتازة في تمييز المواد غير المعروفة و تتفوق على غيرها من الطرق التحليلية الأخرى في كونها لا تحتاج الا لميكرو جرامات قليلة من المـــادة. ولكن لا يمكن استخدام الطرق المعتادة لقياس طيف الكميات الصغيرة جداً. وتوجد قطع إضافية خاصة لتحضير هذه الكميات سواء كانت صلبـــة أو ســـائلة فـــي حـــدود الميكروجرامـــات أو الميكروملليمترات. يتم ذلك بتكثيف شعاع الضوء الساقط على العينة بحيث يمر بالعينة أكبر قدر ممكن من الشعاع. وتوجد خلايا صغيرة جداً يصل حجمها إلى 4 ميكرو ملليمـــترات وســـمكها 1mm. وتوجد أنواع متعددة من الخلايا. ومثال على ذلك خلية الألماس للعنيات الصلبة وتتكون من قطعتين من الألماس تضغطان بينهما العينة للسمك المناسب للقياس ولزيادة مساحة السطح. ويمكن استخدام الخلية المتعددة الإنعكاسات الداخلية وهذه الطريقة تمكن من الحصـــول علـــى أطياف قوية الإمتصاص.

الخلايا الحرارية Temperature Cells

توجد أنواع من الخلايا التي يمكن بواسطتها قياس طيف العينات عند درجات حـــرارة مختلفة من 180°c – 250°c + بدقة 0.1°c. وهذه الخلايا مزودة بنظام تســـخين كـــهربائي للحرارة فوق درجة حرارة الغرفة و بالنيتروجين السائل و التسخين لدرجات أقل مـــن درجـــة حرارة الغرفة ويمكن بواسطة هذه الخلايا دراسة انتقال المادة من حالة إلى أخرى وميكانيكيـــة التفاعل. كما توجد خلايا حرارية للقياس في حالة الإنعكاس الكلى الموهـــن وكذلـــك العينـــات المجهرية.

الباب الثالث

تفسير أطياف الأشعة تحت الحمراء
Infrared Spectra Interpretation

1.3 ترددات المجموعة Group Frequencies

ترددات المجموعة يقصد بها ترددات الذبذبات المرتبطة بمجموعة صغيرة من الذرات داخل الجزيء. معظم ترددات الجزيء تنتسب لمجموعات صغيرة جداً من الذرات داخل الجزيء. ترددات أي مجموعة ذرية تميزها عن غيرها بغض النظر عن موضعها في الجزيء. تستخدم ترددات المجموعات الذرية في تحديد صنف ونوع المركب بالإضافة إلى التعرف على مكونات المخاليط. تنقسم منطقة الأشعة تحت الحمراء الوسطى إلى أربع مناطق ويمكن تحديد طبيعة ترددات المجموعة من المنطقة التي تقع فيها.

2:3 ترددات ذبذبات المد الهيدروجينية X- H stretching Region

تصنف جميع الذبذبات الأساسية التي تظهر بعد العدد الموجي " $2500\ cm^{-1}$ " إلى حد كبير من التأكد " إلى الرابطة بين ذرة الهيدروجين وأي ذرة أخرى. تعتبر ذرة الهيدروجين أخف الذرات لذا تتذبذب بأقصى قوة ولا يرجع ذلك إلى صغر كتلتهما فقط بل وأيضاً لتكافؤها الأحادي.

ذبذبة المد O-H   O - H Stretching Vibration

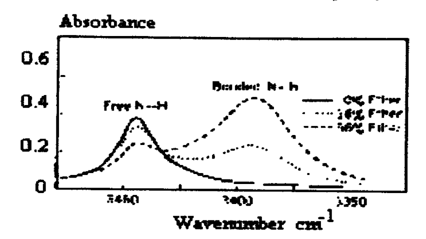
تظهر هذه الذبذبة في المنطقة بين $3000\ cm^{-1}$ و $3700\ cm^{-1}$ مع بعض الإستثناءات. ومجموعة OH الحرة، أي مجموعة الهيدروكسيل التي لا تتضمن ترابط هيدروجيني، تظهر في المنطقة $3500\ cm^{-1}$ إلى $3700\ cm^{-1}$ وأشرطة هذه المجموعة

تتميز بضيق عرضها على عكس مجموعة الهيدروكسيل ذات الرابطة الهيدروجينية القويـة التي تتميز بأشرطة امتصاص عريضة وقوية في المنطقة $3100\ cm^{-1}$ إلى $3500\ cm^{-1}$.

كلما زادت قوة الرابطة الهيدروجينية كلما قل العدد الموجي وزاد عـرض وشـدة شريط الامتصاص. هنا يلعب تخفيف المحاليل بالمذيبات العضوية دوراً كبيراً، فكلما حـدث تفكك في الرابطة الهيدروجينية كلما زادت إزاحة شريط الامتصاص إلـى العـدد الموجـي الأعلى وقل عرض الشريط وأصبح حاداً. الرابطة الهيدروجينية تقلل العدد الموجي وتزيـد من شدة شريط الامتصاص وتزيد من عرض الشـريط. ومـن معرفـة تـردد مجموعـة الهيدروكسيل يمكن حساب شدة الرابطة الهيدروجينية للجزيء. وتَغير العدد الموجي بسبب استخدام المذيبات العضوية يعطى فكرة عن تأثير الوسط مما يساعد على معرفة الـتركيب الكيميائي للجزيء في المحلول.

ذبذبة المد N-H   N-H Stretching Vibration

تظهر أشرطة امتصاص هذه المجموعة في منطقة مجموعة الهيدروكسيل حيـث أنها تحتوى على ذرة الهيدروجين ذات الكتلة الذرية الخفيفة والتكافؤ الأحادي بالإضافة إلى أن كتلة ذرة النيتروجين تقترب من كتلة ذرة الأكسجين. شريط امتصاص ذبذبة المـد N-H يكون عادة أضيق من شريط ذبذبة المد لمجموعة O-H وهذا يساعد على التفريق بينـهما (شكل 46). عند وجود الشريطين معاً يطمس شـريط O-H شـريط N-H، وهنـا يجـب الـرجوع إلى منطقة ذبذبات الانحناء لمجموعة N-H في المنطقة مـن $1650\ cm^{-1}$ إلـى $1490\ cm^{-1}$ مما يساعد على التأكد من وجود أو عدم وجود هذه المجموعة. المركبات التي تحتوى على مجموعة NH_2 يظهر لها غالباً شريطا امتصاص بينما يظهر للأمين الثـانوي Secondary amines شريط إمتصاص واحد حاد.



شكل (46): تأثير تركيز المحلول على تردد المجموعة N-H.

ذبذبة المد C-H C-H Stretching Vibration

تظهر أشرطة امتصاص هذه المجموعة عند الترددات بين $2700\ cm^{-1}$ و$3300\ cm^{-1}$. ويظهر للمجاميع CH_2 وCH_3 شريطان أو ثلاثة أشرطة امتصاص في المنطقة من $2850\ cm^{-1}$ إلى $950 cm^{-1}$. ولكل من هاتين المجموعتين ترددات مد تماثليه ولا تماثلية. نستطيع أن نشير إلى قاعدة هامة تساعد على تصنيف ذبذبات C-H وهي:

1. تظهر أشرطة امتصاص C-H بعد $3000\ cm^{-1}$ إذا كانت C-H غير مشبعة، أي أن تكون ذرة الهيدروجين متصلة بذرة كربون فـــي حلقـــة عطريـــة، أو فـــي الأليفينات Olefine أو الأستيلين Acetylene.
2. تظهر أشرطة امتصاص C-H قبل $3000\ cm^{-1}$ إذا كانت C-H مشـــبعة، مثـــل مركبات الأليفات Aliphatic Compounds، أي أن تكون ذرة الكربـــون ذات روابط أحادية مع الذرات الأخرى. عند ظهور أشرطة امتصاص فوق $3000\ cm^{-1}$ وأقل من $3000\ cm^{-1}$ فإن ذلك يدل على وجود C-H مشـــبعة وأخـــرى غـــير مشبعة.

التأثير الإلكتروني للمجاميع المجاورة يمكن أن يؤثـــر علـــى تـــرددات أشـــرطة امتصاص هذه المنطقة. فمثلا تردد المد C-H في مجموعة الألدهايد(H-C=O) في الغالب يتجزأ إلى ترددين عند $2850cm^{-1}$ و$2750\ cm^{-1}$. بالإضافة إلى ذلك، إذا كـــانت الرابطـــة الأحادية C-H مجاورة لرابطة ثنائية أو حلقة عطرية Aromatic ring فإن تردد المد C-H يزداد ويمتص في المنطقة من $3100\ cm^{-1}$ إلى $3000\ cm^{-1}$. هذا مهم جداً في تعيـــن أشرطة امتصاص مركبات الأليفات، ويجب استخدام ذلك بعناية حيث أنه فـــي العديـــد مـــن المركبات التي تحتوى على عدد صغير من الهيدروجين العطري Aromatic Hydrogen وعلى الكثير من الرابطة C-H الأليفاتية Aliphatic C-H bonds قـــد تظـــهر أشـــرطة المنطقة بعد $3000\ cm^{-1}$ على صورة كتف فقط للأشرطة القوية الخاصة بامتصاص مجـــا ميع الأليفات أو من الممكن أن لا يكون لها وجـــود حيـــث تطمســـها الأشـــرطة القويـــة. الهيدروجين المتصل بالكربون المحمل بالكلور يمتص بعد $3000\ cm^{-1}$ وهذا يؤدى بـــالطبع إلى بعض الالتباس Confusion. على أية حال وجود الحلقات العطرية يمكن التحقق منـــه بالبحث عن أشرطة امتصاص هذه المجموعات في المناطق الأخرى.

3:3 منطقة الرابطة الثلاثية Triple Bond Region

ذكرنا فيما سبق أنه كلما زاد عدد الروابط بين ذرات المجموعة المهتزة زاد ثـابت القوة وزاد تبعاً لذلك تردد ذبذبة هذه المجموعة، معنى ذلك أن أعلى الترددات تنشـأ عـن تذبذبات المجموعات ذات الروابط الثلاثية باستثناء ترددات ذبذبات المجموعات الذرية التـي تشمل ذرة الهيدروجين أي X-H بسبب صغر كتلتها الذرية وتكافؤها الأحادي. ونعلم أيضاً أن ثابت القوة في حالة ذبذبة المد أكبر منه في حاله ذبذبة الانحناء وهذا هو السـبب فـي ظهور أشرطة امتصاص ذبذبات المد عند ترددات أعلى من تـرددات أشـرطة امتصـاص ذبذبات الانحناء لنفس المجموعة المهتزة.

تظهر أشرطة امتصاص ذبذبات المد للروابط الثلاثية($C \equiv X$) في المنطقـة مـن $2000 cm^{-1}$ إلى $2500 cm^{-1}$ وتظهر أشرطة امتصاص ذبذبات المد للمجموعـة$N \equiv C$- بين $2200 cm^{-1}$ و$2300 cm^{-1}$.

تمتص مجموعة $C \equiv C$ في المنطقة من $2050 cm^{-1}$ إلى $2300 cm^{-1}$. يمكـن التمييز بين أشرطة امتصاص المجموعتين السابقتين حيث أن شريط امتصاص المجموعـة الأولى يكون متوسط الشدة بينما يظهر شريط امتصاص المجموعة الثانية ضعيف الشـدة. يرجع ذلك لأن المجموعة($C \equiv N$) لديها ثنائي قطب قوى ينشأ عنه تَغير كبير في عـزم ثنائي القطب عندما يتغير طول الرابطة. أما في حالة مجموعة($C \equiv C$) يكون التغير فـي عزم ثنائي القطب صغيراً إلا إذا كانت هذه المجموعة متصلة بمجموعة قطبية.

يمكن ظهور أشرطة امتصاص أخرى غير السابق ذكرها في هذه المنطقة تنتمـي للمجموعة X - H عندما تكون كتلة ذرة X كبيرة مثل السيليكون أو الفسفور.

4:3 الرابطة المزدوجة Double Bond

ترددات ذبذبات المد للمجموعات ذات الروابط الثنائية ($C = X$) توجد في المنطقة من $1500 cm^{-1}$ إلى $2000 cm^{-1}$.

C = O

تظهر أشرطة امتصاص المد للمجموعة $C = O$ في المدى بيـن $1640 cm^{-1}$ و $1830 cm^{-1}$، ويمكن تمييز أشرطة هذه المجموعة بسهولة لأنها تتميز بامتصاص قوى في

هذه المنطقة، كما أن ترددات ذبذباتها تعتمد على نوع المجموعات الذرية المتصلـــة بـــذرة الكربون. وعليه يمكن تمييز ترددات ذبذبـــات الاســـترات Esters والكيتونـــات Ketones والألدهايد...الخ. فمثلا تظهر أشرطة امتصاص الكربونيل استر في المدى بين $1710cm^{-1}$ و $1750\ cm^{-1}$، والأحماض في المدى من $1660\ cm^{-1}$ إلـــى $1730\ cm^{-1}$، والكيتونـــات والألدهايد في المدى من $1645\ cm^{-1}$ إلى $1740\ cm^{-1}$، والأمايد مـــن $1630\ cm^{-1}$ إلـــى $1710\ cm^{-1}$.

C = C

تمتص ترددات المد لهذه المجوعة في المنطقة من $1575\ cm^{-1}$ إلـى $1700\ cm^{-1}$. فمعظم الأليفينات Olifins، $C = C's$ توجد بيـــن $1625\ cm^{-1}$ و $1680\ cm^{-1}$ عندمـــا لا تكون مقترنة Non-Conjugated وتنخفض هذه الترددات بمقدار $30cm^{-1}$ عندما تكـــون مقترنة Conjugated . ويلاحظ أحياناً اختفاء امتصـــــاص هـــذه المجموعـــة أو ظـــهور امتصاص ضعيف وذلك بسبب الخواص التماثلية أو عزم ثنائي القطب.

امتصاص المجموعة C = C فى المركبات العطرية توجد في المدى مـــن $1550\ cm^{-1}$ إلى $1650\ cm^{-1}$.

يلاحظ ظهور سلسلة من الأشرطة الضعيفة في المنطقـــة مـــن $2000cm^{-1}$ إلـــى $1650\ cm^{-1}$ناتجة عن امتصاص ترددات مضاعفات الذبذبات الأساسية لمركبات مشـــتقات البنزين (overtones).

C = N

توجد ترددات ذبذبات المد للمجموعة(C = N) في المـــدى مـــن $1580cm^{-1}$ و $1700\ cm^{-1}$. المركبات غير المقترنة Non - Conjugated التي تحتوى على الـــتركيب R- CH = N- R تمتص في المدى من $1665\ cm^{-1}$ إلى $1675\ cm^{-1}$. مركبـــات Imines $\rangle$C = NH تعطى عادة امتصاصا بين متوسط و قوى الشدة في المدى مـن $1690\ cm^{-1}$ و $1630\ cm^{-1}$ بينما تعطى مركبات Imines التي تحتـــوى المجموعـــات $\rangle$C = N- C امتصاصا بين $1600\ cm^{-1}$ و $1670\ cm^{-1}$. وعموماً تصنيف أشرطة امتصاص مجموعة C = N ليس من السهل كما أن شدة أشرطة الامتصاص تتغير من قوى إلى ضعيف.

5:3 الرابطة الأحادية Single Bond Region [Finger Print Region]

1–ترددات ذبذبات المد

C - O

تقع ترددات هذه المجموعة في المدى من $900\ cm^{-1}$ إلى $1300\ cm^{-1}$.

C - N

يوجد تردد هذه المجموعة في نفس المدى السابق للمجموعة C-O .

C - C

نشاهد أشرطة امتصاص هذه المجموعة في مدى الترددات بين $800\ cm^{-1}$ إلـــى $1200\ cm^{-1}$.

يلاحظ أن المدى التي تقع فيه ترددات ذبذبات المد للروابط الأحادية أوسع بكثـــير من المدى الذي تشاهد فيه ترددات ذبذبات المد للروابط الثلاثية. ومن المعـــروف أن قـــوة الترابط بين الذرات في الرابطة الثلاثية تساوى مرة ونصف قوة الترابط في الرابطة الثنائية وتساوى ثلاثة أمثال قوة الترابط في الرابطة الأحادية. هذا يؤدى إلـــى أن طـــول الرابطـــة الثلاثية يكون أصغر من طول الرابطة الثنائية الذي يكون بدوره أصغر من طول الرابطـــة الأحادية معنىً ذلك أن تأثير المجموعة المجاورة القريبة من هذه الروابط يكون ضعيفـــاً أو متوسطاً أو قوياً على ترددات الروابط الثلاثية والثنائية والأحادية على التوالي. على هـــذا الأساس تكون منطقة ترددات ذبذبات المد للمجموعات ذات الروابط الأحاديـــة أوســـع مـــن منطقة ترددات ذبذبات المد للمجموعات ذات الروابط الثنائية التي تكون بالتالي أوسع مـــن منطقة ترددات ذبذبات مجموعات الروابط الثلاثية.

2 – ترددات ذبذبة الانحناء للروابط الأحادية

N – H

نشاهد ترددات هذه المجموعة بين $1650\ cm^{-1}$ و $1490\ cm^{-1}$. ظـــهور شـــريط امتصاص بالقرب من $1490\ cm^{-1}$ يدل مباشرة على وجود مجموعة -NH- للمركب غـــير

المعـــروف فـــي مركبـــات Imine أو Secondary amine أو Non Substituted amide.

C - H

توجد ترددات ذبذبات الإنحناء لهذه المجموعة في المدى مـــن $1300\ cm^{-1}$ إلـــى $1475\ cm^{-1}$. وجود أو عدم وجود مجموعات CH_2 أو/و CH_3 يدل عليه وجود أو عـــدم وجود شريط امتصاص عند حوالي $1460\ cm^{-1}$. بالمثل وجود أو عـــدم وجـــود CH_3 -C- يستدل عليه من وجود أو عدم وجود شريط امتصاص بالقرب من $1375\ cm^{-1}$.

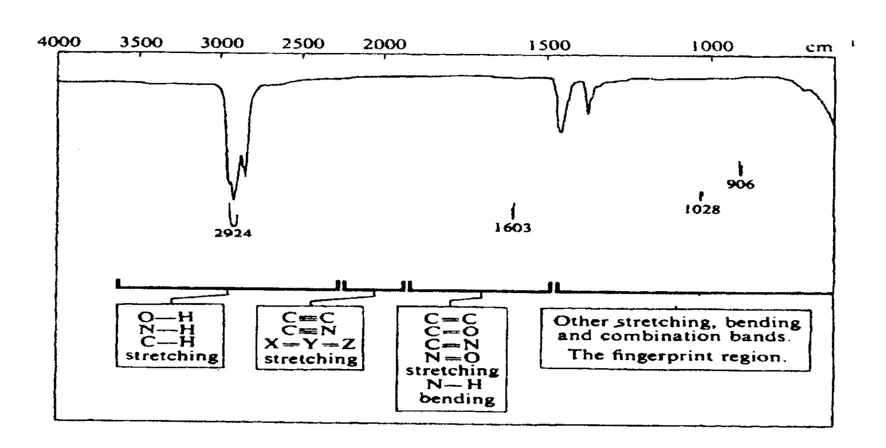
O- H

توجد ترددات ذبذبات الإنحناء لهذه المجموعة في المنطقة $1200\ cm^{-1}$ إلى $1450\ cm^{-1}$ وبمجرد مشاهدة ترددات ذبذبات المد لمجموعة الهيدروكسيل عند حوالي $3300cm^{-1}$ فإن التعرف على وجود ترددات ذبذبات الإنحناء لهذه المجموعة وتـــرددات ذبذبـــات المـــد للمجموعتين C-O، C-C يساعد على معرفة نوع الكحول الموجود.

الكحول الأولى	Primary Alcohol	يمتص بالقرب من	$1040\ cm^{-1}$
الكحول الثانوي	Secondary Alcohol	يمتص بالقرب من	$1110\ cm^{-1}$
الكحول الثالوثي	Tertiary Alcohol	يمتص بالقرب من	$1160\ cm^{-1}$
الكحولات العطرية	Aromatic Alcohols	تمتص بالقرب من	$1230\ cm^{-1}$

ترددات التمرجح Rocking Frequencies

تشاهد ترددات التمرجح لمجموعة C - H في المنطقة من $600\ cm^{-1}$ إلـــى $900\ cm^{-1}$ بينما تظهر ترددات التمايل للمجموعة C - H في المنطقة من $700\ cm^{-1}$ إلى $900\ cm^{-1}$. ومن أهم ترددات التمرجح التي تظهر في هذه المنطقة تردد المجموعة C - H الذي يشاهد بالقرب من $725\ cm^{-1}$ فهو ذو أهمية كبيرة في الاستدلال عن وجود - CH_2 - وهذا الامتصاص ينشأ عن وجود سلسلة مفتوحة متجاورة تتكون من عدد أربعة أو أكـــثر مـــن مجموعة الميثيل CH_3 .وشكل(47) يبين مناطق تردادت المجموعات الوظيفية الهامة.



شكل(47): مناطق ترددات المجموعات الوظيفية الهامة.

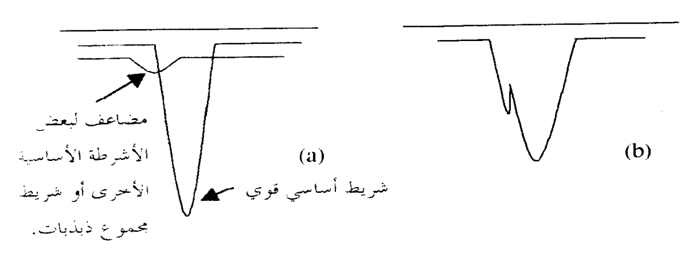
6:3 مضاعفات ومتراكبات الترددات Overtones and Combinations

سبق أن بينا أنه ينشأ عن اللاتوافق ظهور أشرطة إمتصاص غير الأشرطة الناتجة عن الذبذبات الأساسية وذلك بسبب تضاعف تردد إحدى الذبذبات أو لتركيب تردد ذبذبة مع تردد أخرى[$2\upsilon_1$ أو $\upsilon_2 + \upsilon_1$] وشدة إمتصاص هذه الأشرطة تكون دائماً أضعف مـــن شـــدة الأشرطة الأساسية الأصلية.

رنين فيرمى : Fermi Resonance

بالرغم من أن أشرطة مضاعفات ومجموع متراكبات الترددات تظهر أحيانا ضعيفة جداً إلا أنها في بعض الأحيان لأخرى تظهر قوية مقارنة بالأشرطة الأساسية ضعيفة الشدة. هذا يحدث بسبب ظاهرة تسمى رنين فيرمى Fermi resonance. والظاهرة تحدث عندما

عندما يتساوى تقريبا تردد المضاعف أو المتراكبات مع تردد ذبذبة أساسية أخرى. يكون رنين فيرمى أقوى ما يمكن عندما تتساوى الترددات تماماً شكل (48).



شكل (48): (a) حالة رنين فيرمى، (b) نتيجة رنين فيرمى.

في هذه الحالة يلاحظ شريطين متساويي الشدة وقريبين من بعضهما وعلى جانبي تردد الرنين ويطلق على هذين الشريطين مزدوج فيرمى. يوجد مثال على رنين فيرمى في طيف ساليسيل الدهايد Salicyl aldehyde. في هذا المركب لايوجد غير رابطة C-H واحدة غير عطرية (أروماتية) في مجموعة CHO.

في المنطقة التي يظهر فيها شريط لذبذبة مد هذه الرابطة يظهر شريطان متساويا الشدة تقريبا عند $2732\ cm^{-1}$ و $2833\ cm^{-1}$ يفسر ذلك على أساس رنين فيرمى بين تردد المد C- H للمجموعة CHO - ومضاعف ذبذبة الإنحناء C - H عند $1390\ cm^{-1}$ أي $2 \times 1390 = 2780\ cm^{-1}$، ومثال آخر على ذلك رابع كلوريد الكربون الذي له أربع ترددات أساسية توجد ثلاثة منها عند 217، 313، 459 أما التردد الرابع يتوقع وجوده في المنطقة $700 - 800\ cm^{-1}$. يظهر في طيف الأشعة تحت الحمراء في هذه المنطقة مزدوج متساوي الشدة تقريباً عند $762 cm^{-1}$ ، $791 cm^{-1}$. والسبب في ذلك رنين فيرمى بين تردد الذبذبة الأساسية الرابعة و $459 + 313 = 772\ cm^{-1}$.

7:3 العوامل التى توثر على تردد إهتزازات الجزيء Factors Affecting Vibrational Modes

نعلم أن تردد إهتزازات ذرتين أو مجموعة صغيرة من الذرات يعتمد أساسا على شدة الرابطة بين الذرات أى على ثابت القوة وكتلة الذرات وتوزيعها فى الفراغ ولكن توجد بعض العوامل الأخرى التى تؤثر على تردد الإهتزازات ويمكن تقسيم هذه العوامل إلى نوعيين هما:

- العوامل الخارجية (External Factors): هي التي ترتبط بالظروف الخارجية وتشمل: تغير حالة المادة من صلبة إلى سائلة أو غازية أو العكس، تغير التركيب البلوري (أو تعدد الشكل البلوري لمركب كيميائي واحد)، ووجود أو عدم وجود رابطة هيدروجينية ثم تأثير المذيبات.

- عوامل داخلية (Internal Factors): هي التي تؤثر على الرابطة بين الذرات وتشمل التغير في موضع أو كتلة الذرات، الازدواج الميكانيكي بين إهتزازة وأخرى، والتأثير الفراغي والتأثير الكهربائي.

1- العوامل الخارجية

تغير الحالة Change of Phase

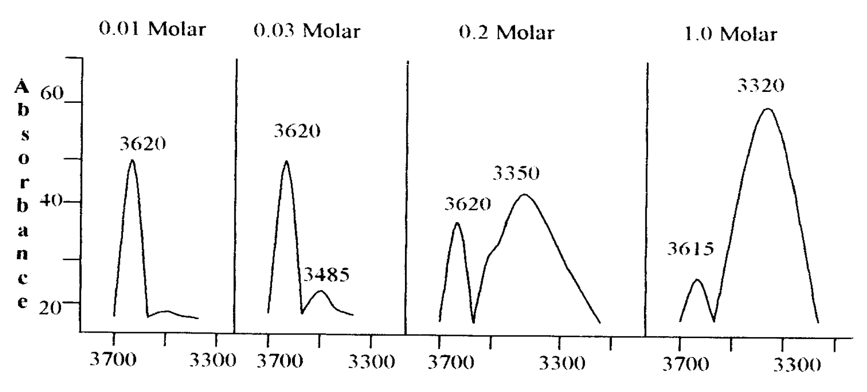
يتغير تردد المجموعة المهتزة تبعا لحالة المادة، وذلك لأن الجزيئات في الحالة الغازية توجد على مسافات بعيدة عن بعضها مما يجعل القوى المتبادلة بينها عند أقل قيمة لها. لكن في السوائل والمحاليل يتأثر الجزيء بالجزيئات المتشابهة المحيطة به وبجزيئات المذيب وهذا يؤثر على تردد المجموعات المهتزة سواء كان خلال التجمع الجزيئ أو ثابت العزل للوسط. مثال على ذلك يظهر شريط إمتصاص إهتزازة المد لمجموعة الكربونيل للأسيتون في الحالة الغازية عند التردد $1742\ cm^{-1}$ بينما يظهر عند $1718\ cm^{-1}$ في الحالة السائلة. ويتغير تردد المجموعة المهتزة كذلك تغيرا صغيراً (ماعدا في حالة وجود ترابط هيدروجينى) في حالة تحول المادة من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة وذلك لزيادة القوى المتبادلة بين الجزيئات. قد يتغير

شكل الطيف بتغير بنيه المادة من الحالة البلورية إلى الحالة الأمورفية فيمكن بسبب هذا التحول أن تظهر أو تختفي بعض أشرطة الإمتصاص. وإذا تعددت الأشكال البلورية للمركب الواحد ظهر لكل شكل من هذه الأشكال البلورية طيف إمتصاص مميزا له، مثال على ذلـك يختلـف طيـف إمتصاص $Ca\ CO_3$ إذا وجد على صورة calcite عنه إذا وجد علـــى صـــورة aragonite وكذلك الأشكال البلورية المختلفة لثاني أكسيد السيليكون يظهر لها أطياف إمتصاص للأشـــعة تحت الحمراء مختلفة.

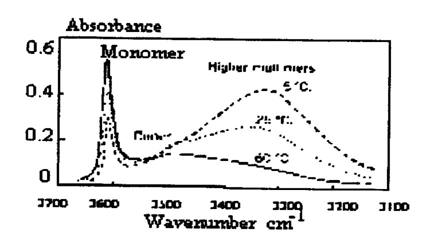
الترابط الهيدروجينى Hydrogen Bonding X-H ....O

يعتبر طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء من أهم الطرق المستخدمة في قياس الترابط الهيدرجيني سواء كان داخل أو بين الجزيئات. وجود الـــترابط الـــهيدروجيني وخصوصـــاً فـــي الجزيئات O - H، N - H يحدث تغيراً واضحاً في تـــردد وشـــدة امتصـــاص واتســـاع شـــريط امتصاص هذه المجموعات فالترابط يقلل من قيمة التردد ويزيـــد مـــن شـــدة واتســـاع شـــريط الامتصاص. تستخدم قيمة الإزاحة في التردد $\Delta\upsilon = \upsilon_2 - \upsilon_1$ لقيـــاس ثـــابت القـــوة للرابطـــة الهيدروجينية. وينشأ عن الرابطة الهيدروجينية لمجموعة الهيدروكسيل O-H أكبر إزاحـــة فـــي تردد المد فبينما يوجد شريط المد للمجموعة OH الحرة عند $3600\ cm^{-1} - 3700\ cm^{-1}$ وهو شريط حاد، يوجد شريط المد للمجموعة المترابطة عند $2500cm^{-1} - 3500cm^{-1}$. يفســـر ذلـــك على أساس أن وجود الترابط الهيدروجيني يزيد من طول الرابطة O-H الأصلية مما يقلل مـــن ثابت القوة وقيمة التردد. ومما يذكر أن تردد إنحناء هذه المجموعات يكون أقل تـــأثراً بوجـــود الترابط الهيدروجيني الذي يزيد من قيمة تردد الإنحناء.

بصرف النظر عن تأثير المذيبات فإن تركيز المحاليل وأيضاً درجة حرارتها يؤثـــران على شدة الرابطة الهيدروجينية للمركبات، فكلما قل التركيز قلت فرصـــة أي جزيئيـــن علـــى التصادم وتقل بذلك درجة الرابطة الهيدروجينية مع زيادة تخفيف المحلول. الشكل (49) يبيـــن تأثير التركيز على الترابط الهيدروجيني. وزيادة درجة الحرارة يعني أن طاقة كل جزيء تزداد وعندئذ يمكن أن تنكسر قوى الترابط الضعيفة وهذا يؤدي الى تقليل درجة الترابط الهيدروجيني وإزاحة تردد المجموعة التي تحتوي على رابطة هيدروجينية الى قيمة أعلى (شكل50).



شكل (49): تأثير التركيز على أشرطة إمتصاص مجموعة OH.



شكل (50): تأثير الحرارة على أشرطة إمتصاص مجموعة OH.

يعرف الترابط الهيدروجيني بأنه التجاذب الذي يوجد بين ذرة ذات سالبية كهربائية عالية تحمل زوج إلكترونات غير مرتبط مثل [النتروجين Nوالأكسجين O والفلور F] وذرة الهيدروجين التي تكون مرتبطة أيضاً بذرة صغيرة لها سالبية كهربائية عالية شكل (51). والشكل (52) يوضح الترابط بين جزيئات الماء وهذا يمثل الترابط بين الجزيئات.

O —— H .... O

R

مد O-H،

$3500\ cm^{-1} – 2500\ cm^{-1}$

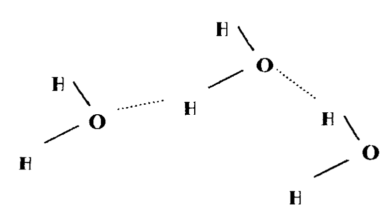
O —— H

R

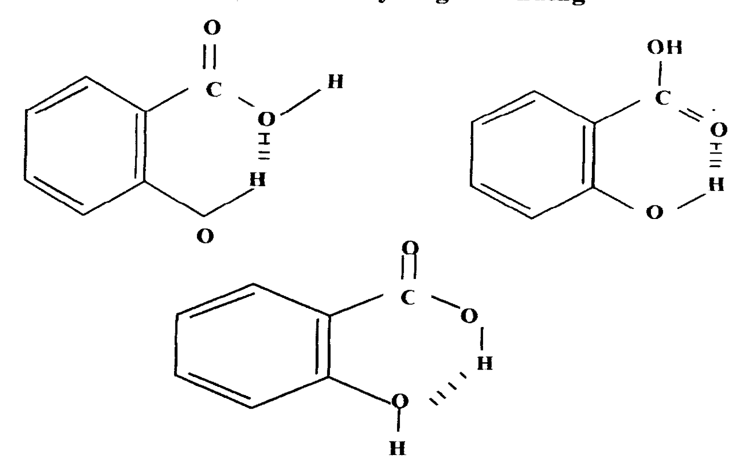
مد O-H،

$3700\ cm^{-1} – 3600\ cm^{-1}$

شكل (51): الترابط الهيدروجيني.



شكل (52): الترابط بين جزيئات الماء.
Intermolecular hydrogen bonding



شكل (53): الترابط داخل الجزيء
Intramolecular hydrogen bonding.

يمكن كذلك تكون رابطة هيدروجينية بين COOH , OH داخل نفـــس الجـــزيء وهذا يعرف بالترابط داخل الجزيء Intramolecular ويمكن تمثيله كما بالشكل(53).

كثير من المذيبات يكون رابطة هيدروجينية مع المذيب. ويلـــزم لتكويـــن رابطـــة هيدروجينية وجود مجموعة مانحة للبروتونات وأخرى مانحة للإلكترونات.

تأثير المذيبات Solvent Effects

من الأفضل أن تسجل جميع أطياف المواد في الحالة الغازية عند ضغط منخفـــض حيث يكون التأثير المتبادل بين الجزيئات عند أدني قيمة له. أما في حالة المـــواد المذابـــة فيجب أن تسجل الأطياف في مذيبات غير قطبية وبتركيز مخفف. لكن من الناحية العمليـــة، نظراً لعدم ذوبان المادة في مذيبات لا قطبية، نحتاج أحياناً إلى مذيبات قطبية. نجد أنه كلما زاد تركيز المادة وزادت قطبية المذيب زاد التفاعل المتبادل بين المذيب و المذاب. ويكـــون هذا التفاعل عادة ضعيفاً إلا إذا شمل وجود ترابط هيدروجيني. عادة يقل تردد اهتزازات المد بينما يزيد تردد إهتزازات الإنحناء لنفس المجموعة المهتزة في المحاليل إذا قورنت بمثيلتها في الحالة الغازية. إزاحة التردد نتيجة لتغير المذيبات يتبعه عادة تغير في شدة الامتصاص بسبب تغير نسبة الأيزومرات Isomers. مثال على ذلك الأيزومرات ألد ورانية كما فـــي الرسم.

X   H   H   H
  C = C   C = C
H   X   X   X

من الممكن ربط الإزاحة في التردد بثابت العزل أو معامل انكسار الوسط

وقد وضع كرك وود Kirk Wood أول علاقة بين الإزاحة في التردد وثابت عزل المذيب وهذه العلاقة هي:

$$\frac{\upsilon'_{\upsilon} - \upsilon'_{s}}{\upsilon'_{\upsilon}} = \frac{K(D-1)}{2D+1} \qquad (3.1)$$

حيث $\upsilon'_S , \upsilon'_U$ تمثلان تردد البخار والسائل على التوالي، D و K ثابت العزل للمذيب وثـــابت التناسب على التوالي.

توجد ثلاث أنواع من المذيبات ينشأ عنها بعض المشاكل عند إســـتخدامها بالنســبة لتكوين ترابط الهيدروجيني وهذه هي:

1- المركبات التي تحتوي على مجموعات مانحة للهيدروجين مثل الـــهالوجينات التي تحتوى على عدد كافي من الهالوجين لتنشيط لهيدروجين الموجود ويمثل ذلك الكلوروفورم.

2- المركبات التي تحتوى على زوج إلكترونـــات غـير مرتبطـة مثـل الأثــير، الألديهايدات و الأمينات amines.

3- المركبات التي تحتوى على الماء أو الكحوليات.

من أهم المذيبات التي ليس لها الخصائص السابقة رابـــع كلوريـد الكربــون CCl_4 وكبريتيد الكربون CS_2. وبالرغم من أنهما يحتويان على Cl و S فإن تأثيرهمـــا على تكوين رابطة هيدروجينية ضعيف.

2- العوامل الداخلية

تأثير كتلة الذرة Mass Effect

إحلال عنصر مكان آخر في أي مجموعة كيميائية وظيفية يغير تردد هذه المجموعـة. هذا التغير ليس فقط بسبب كتلة العنصر بل أيضاً بسبب خاصيته الكهربائية، ومن الصعب فصل تأثير كل منهم فمثلا إحلال ذرة ما في المجموعة C-H محل أخرى لا يغير فقط في قيمة الكتلة بل من المحتمل أن يتسبب في وجود إزدواج ميكانيكي بين الإهتزازات مما يتسبب عنه إزاحـــة في التردد أكبر مما هو متوقع من تأثير التغير في الكتلة فقط.

يساعد تأثير الكتلة في تصنيف أشرطة الإمتصـــاص لمجموعاتـــها الجزيئيـــة وذلـــك باستخدام النظائر، فمثلا عندما يحل الديوتيريم محل الهيدروجين يقل تردد المد X-H. فقد وجد أن تردد X-D يظهر عند قيمة أقل من تردد المد X-H بسبب ثقل كتلة الديوتيريم عـــن كتلـــة الهيدروجين ويحدد ذلك العلاقة التالية:

$$\frac{\upsilon'(X-D)}{\upsilon'(X-H)} = \sqrt{\frac{2+2M_X}{2+M_X}} \qquad (3.2)$$

حيث M_X تساوى الوزن الذرى للذرة X. عندما تكون X= كربون، نيتروجين أو أكسجين تكون $(1,86)^{½}$ ، $(1, 87)^{½}$ ، $(1, 89)^{½}$ على الترتيب. يمكن أيضاً إحلال التريتيوم محل الهيدروجين لنفس الغرض.

تأثير زاوية الرابطة Bond Angle Effect

عندما تتغير زوايا الرابطة الطبيعية للمجموعات حول ذرة كربون نتيجة لتأثرها بحلقة أو بانفعال فراغي للجزيئات Steric Strain يتغير تبعاً لذلك ترددات الإهتزاز نتيجة للتغير الحادث في طول الرابطة. فمثلاً تظهر ترددات المد C-H في الكانات Alkanes في المدى $2850\ cm^{-1}$ إلى $2965\ cm^{-1}$ بينما تظهر ترددات المد C-H في السيكلوبروبان Cycloporpane بالقرب من $3030\ cm^{-1}$. تفسير ذلك هو أن إنفعال الحلقة Ring Strain قلل قيمة الزوايا، رباعية الجوانب، الطبيعية حول ذرة الكربون المشبعة، و إزداد جزء المدار P للرابطة C-C ومن ثم زادت الخاصية S للروابط C-H، أي أن الروابط قلت وزادت قوتها، وبالتالي زاد التردد وهذه الزيادة أزاحت تردد المد C - H إلى $3030\ cm^{-1}$.

اذا فحصنا أطياف الكيتونات نجد أن أعلى تردد للمجموعة C=O تظهر في طيف السيكلوبيوتانونات Strained Cyclobutanones الواقع عليها إنفعال والسبب في ذلك إنفعال الرابطة الزاوية Bond – Angular Strain، فزاوية الرابطة C-CO-C تقل عن الزاوية 120^0 الطبيعية مما يؤدي الي زيادة الصفة S في الرابطة C=O، وبناء عليه تقصر الرابطة وتزداد قوتها وبالتالي يزداد تردد المجموعة C=O.

التأثير الكهربائي Electrical Effect

أي تغير في التوزيع الإلكتروني للرابطة يؤثر على ثابت القوة وبالتالي يغير من تردد الإهتزازة. يتأثر هذا التوزيع الإلكتروني للرابطة بالسالبية الكهربائية للمجموعات المجاورة في الجزيء سواء كانت هذه المجموعات مانحة أو جاذبة للشحنات، ويتغير تبعا لذلك موضع وشدة

شريط الإمتصاص. فمثلا قابلية الأكسجين في مجموعة الكربونيل لجــذب إلكترونــات $\overset{+}{C}-\overset{-}{O}$ يضعف ثابت القوة C = O ويقلل تردد هذه المجموعة، وأي مجموعة تزاحم الأكسجين فـــي الإلكترونات وينتج عنها زيادة ثابت القوة سوف تزيد قيمة تردد المجموعة C= O. مثال على ذلك، يظهر تردد المد للمجموعة C=O في الكيتونات Ketones عند $1700cm^{-1}$ بينما يظــهر هذا التردد في أطياف الكلوريدات الحمضية Acid Chlorids عند $1800\ cm^{-1}$.

يمكن ذكر مثال آخر للمقارنة بين تردد C = O في كل من الكيتونات والأميــد حيــث يظهر شريط هذه المجموعة في طيف المركب الأول عند $1700\ cm^{-1}$ وفـــي طيــف المركــب الثاني عند $1650\ cm^{-1}$. معلوم أن النتروجين له ســـالبية كهربائيـــة Electro-negativity أعلى من الكربون وعليه يقل تردد الأميد عندما يجذب الأكسجين إلكترونات ويمنح النــتروجين إلكترونات يؤدى هذا الى ضعف رابطة C = O وتقوى الرابطة C – N.

8:3 طريقة عامة لتفسير طيف الأشعة تحت الحمراء

General Procedure for Infrared Spectra Interpretation

قبل أن نتطرق للتحليل الوصفي لطيف إمتصاص الأشعة تحت الحمراء يجب أن نذكــر حقيقة أساسية وهامة وهى أنه لا توجد مادتان تمتصان الأشعة تحــت الحمــراء عنــد نفــس الترددات وبنفس الشدة، ولكن يميز كل مادة طيف إمتصاص وحيد تنفرد به ويكـــون بمثابـــة بصمة تميزها عن غيرها من المواد تماما كبصمة الإنسان.

نبدأ طريقة التفسير بتقسيم منطقة طيف إمتصاص المادة في المدى مـــن $400\ cm^{-1}$ إلي $5000\ cm^{-1}$ إلي منطقتين. المنطقة الأولى من $1330\ cm^{-1}$ إلى $5000\ cm^{-1}$ والثانيـــة من $400\ cm^{-1}$ إلى $1330\ cm^{-1}$. وجاء هذا التقسيم على أساس أن معظم أشرطة إمتصـــاص المجاموعات الوظيفية المميزة تظهر في المنطقة الأولى. أما المنطقة الثانية (منطقة البصمـــة) فتحتوي على معظم الإمتصاصات الفريدة المحددة لأي مادة. ثم نركز أولاً على المنطقة الأولى، ونأخذ في الإعتبار أقوى الأشرطة. فمثلا إذا وجدنا أن أقوى الأشرطة يقع عند العدد الموجـــي $1740cm^{-1}$ وأكثر الإحتمالات لهذا الشريط أنه ينتمي لمجموعة أستركربونيل نواصل النظر في إتجاه تناقص العدد الموجي لنبحث عن أشرطة أخرى. وبفرض ظهور شريط ذو شدة إمتصاص متوسطة عند العدد الموجي $725\ cm^{-1}$، على أساس أن المادة ســـائلة، فيكـــون الإحتمـــال أن المادة المجهولة تحتوى على إستر ألفي مشبع يحتوى علـــى سلســـلة مفتوحـــة مـــن أربعـــة

مجموعات مثيلين متجاورة أو أكثر. ثم نقارن بعد ذلك طيف المادة التي نفحصها (الغير معروفة) مع الطيف المعروف للإستيرات. نفحص بعد ذلك شريط الإمتصاص الأقل شدة في المنطقة الأولى أيضاً. وبفرض وجود شريط عند $1667\ cm^{-1}$، هذا يعني احتمال وجود أميدكربونيل. ونواصل البحث عن وجود أو عدم وجود أشرطة ذات شدة إمتصاص في إتجاه تناقص الطول الموجي في المنطقة من $1150\ cm^{-1}$ إلى $1600\ cm^{-1}$ لكي يمكن تحديد ما إذا كان هذا الأميد أولي (Primary) أو ثانوي (Secondary). وبنفس الطريقة نفحص جميع الأشرطة القوية ثم أشرطة الإمتصاص ذات الشدة المتوسطة في المنطقة الأولى، بعد ذلك نصنف هذه الأشرطة حسب المجموعات الكيميائية. وفي هذه المرحلة لا نأخذ في الإعتبار أشرطة الإمتصاص ضعيفة الشدة.

في تصنيف أشرطة الإمتصاص في المنطقة الأولى أو الثانية على السواء توجد أكثر من مجموعة كيميائية من الممكن أن تكون السبب في ظهور شريط ما. بفرض ظهور شريط إمتصاص قوي عند $1695\ cm^{-1}$، هذا الشريط يمكن أن يكون نتيجة حمض الكربوكسيل أو الألدهايد العطري أو الأليفي، أو الكيتون العطري أو الأليفي، أو نتيجة للأميد. ويجب التفريق بين هذه الإحتمالات بالبحث عن أشرطة الإمتصاص الأخرى المميزة لهذه المجموعات.

يأتي بعد ذلك التركيز على تحديد وجود أو عدم وجود ذبذبات C-H. ذكرنا فيما سبق أن ذبذبة المد C-H تقع في المدى بين $2700\ cm^{-1}$ و $3200\ cm^{-1}$. وظهور شريط الإمتصاص بعد $3000\ cm^{-1}$ يدل علي أن ذرة الكربون غير مشبعة أو وجود الهالوجينات العالية. وعدم تشبع ذرة الكربون يعني أن ذرة الهيدروجين تتصل بذرة كربون في الأوليفينات أو العطريات أو الأستيلينات.

في حالة ظهور هذا الشريط قبل $3000\ cm^{-1}$ يدل هذا علي تشبع ذرة الكربون وهذا يعني إتصال روابط الكربون الأربعة بأربعة ذرات أخرى. وظهور أشرطة إمتصاص قبل وبعد $3000\ cm^{-1}$ يدل ذلك على وجود ذرات كربون مشبعة وغير مشبعة. ويجب ألا نتوقع أنه في استطاعتنا تصنيف جميع الأشرطة.

الخطوة التالية بعد ملاحظة وجود شريط ذبذبة المد C-H هي البحث عن وجود شريط إمتصاص أقل شدة عند الطول الموجي $1460\ cm^{-1}$، وجود هذا الشريط يدل على إحتمال وجود مجموعات الميثيل أو المثيلين. ومن الممكن معرفة الكثير عن طبيعة C-H من وجود أو عدم وجود شريط إمتصاص عند الطول الموجي $1375 cm^{-1}$. وظهور شريط بالقرب من هذا العدد الموجي يدل على وجود $C\text{-}CH_3$. وظهور شريط إمتصاص ضعيف عند العدد الموجي

$1350\ cm^{-1}$ يدل على وجود C-H المشبعة والتي تحتوي على ذرة هيدروجين واحدة متصلة بذرة الكربون. ولا توجد أشرطة ذات أهمية في المدى من $1370\ cm^{-1}$ الى $1400\ cm^{-1}$. ثـــم نبحث عن وجود أو عدم وجود شريط إمتصاص ذي شدة متوسطة عنـــد $725\ cm^{-1}$. وجـــود شريط أو شريط مزدوج بالقرب من هذا العدد الموجي يدل على وجود سلسلة مفتوحة من أربعة مجموعات متجاورة من الميثيلين أو أكثر. ويكون الشريط مزدوج في حالة تسجيل طيف المادة في الحالة الصلبة، ويكون شريط مفرد في حالة تسجيل الطيف فـــي الحالـــة الســـائلة أو فـــي المحلول.

الخطوة التالية في التقسيم -ومازلنا في المنطقة الأولى- هو تحديد الرتبـــة العامـــة للمركب العضوي إذا أمكن. و يدل وجود أو عدم وجود شريط إمتصاص متوسط الشدة بـــالقرب من $1500\ cm^{-1}$ الى $1600\ cm^{-1}$ على وجود أو عدم وجود المركبات العطرية. و يدل وجـــود إمتصاص متوسط الشدة في المدى من $1610\ cm^{-1}$ الى $1650\ cm^{-1}$ على وجود الأوليفين.

لابد أن نتذكر أن عدم وجود شريط إمتصاص فـــي هـــذه المنطقـــة لا ينفـــي وجـــود الأوليفين. ففي حالة وجود $C = C$ في مركز تركيب تماثلي لا يظهر أي إمتصاص فـــي هـــذه المنطقة.

ظهور شريط إمتصاص ضعيف عند $2210\ cm^{-1}$ أو شريطين متوسطي القـــوة عنـــد $3250\ cm^{-1}$ و $2115\ cm^{-1}$ قد يدل على وجود مشتقات الأستيلين، لكن غياب هذه الأشرطة لا ينفي وجود مشتقات الأستيلين لنفس السبب الذي ذكرناه سابقاً في حالة الأوليفين.

الباب الرابع

التحليل الكمي
Quantitative Analysis

طيف إمتصاص الأشعة تحت الحمراء عبارة عن مخطط بياني يوضح العلاقة بين الطاقة الإشعاعية و التردد أو الطول الموجي، تمثل الطاقة على المحور الصادي والتردد على المحور السيني. ويقاس موضع شريط الإمتصاص إما بالميكرون أو بمقلوب السنتيمتر، بينما يقاس ارتفاعه بالنسبة المئوية للطاقة النافذة أو النسبة المئوية للطاقة الممتصة، وتستخدم وحدة العدد الموجي (سم$^{-1}$) نظرا لعلاقتها المباشرة بتغير الطاقة الناتجة من عملية الإمتصاص.

و مقلوب السنتيمتر = $1,09863 \times 10^{-16}$ ارج /جزيء

= 2,85581 سعر/جزيء

= $1,239 \times 10^{-14}$ إلكترون فولت /جزيء

قانون بير Beer's Law

تعرف العلاقة التي تربط كمية الضوء،النافذة خلال الخليط الكيميائي المحتوى على المكونات الممتصة، بتركيز هذه المكونات في الخليط بقانون لامبرت-بوجير-بيير Lambert - Bouguer - Beer' s Law وللسهولة بقانون بير Beer's Law وينص هذا القانون على:

تتناسب النسبة الممتصة من الطاقة الإشعاعية الساقطة على العينة تناسباً طردياً مع عدد جزيئات المادة الماصة التي تمر خلالها الأشعة.

فإذا عبرنا عن الطاقة الإشعاعية الساقطة على العينة بالرمز I_o وعن الطاقة الإشعاعية النافذة من العينة بالرمز I فإن :

$$I = I_0 e^{-\in lC}$$

حيث $\in$ = معامل الإمتصاص للجزيء.

l = سمك العينة بالسنتيمتر.

C = تركيز العينة.

$$\frac{I}{I_o} = e^{-\in LC}$$

ويطلق على $\frac{I}{I_0}$ النفاذية T وهي النسبة بين الطاقة الإشعاعية النافذة من العينة و الطاقة الإشعاعية الساقطة عليها. ويعبر عن النفاذية في المائة بالرمز T %. إذن

$$T = e^{-\in l c}$$

$$\text{Log}T = \log e^{-\in l c} = -\in l C$$

ويعرف $\log_{10} \frac{1}{T}$ - = $\log_{10} T$ بشدة الإمتصاص Absorbance أو الإمتصاصيه وهى عبارة عن $\log_{10}$ لمقلوب النفاذية T أي أن:

$$\log_{10} \frac{I}{T} = \in l c$$

$$A = -\log_{10} [\% T / 100] = \in l C$$

وطبقا لهذه العلاقة تتغير شدة الإمتصاص خطياً مع تركيز المادة الماصة، ولكن في أحيان كثيرة لا تكون هذه العلاقة خطية، فمثلا تغيير التركيز يمكن أن ينشأ عنه تغير في طبيعة نوع الجزئيات الممتصة أو يتسبب في حدوث تفاعل بين الجزئيات الماصة. والعلاقة السابقة تتحقق فقط عندما يكون الضوء أحادى الطول الموجي، لأن قيم معامل الامتصاصية $\in$ (absorbtivity) لا تكـون دقيقة إلا إذا كان الضوء أحادى الطول الموجي.

سنوضح فيما يلي كيف يمكن استخدام طيف الأشعة تحت الحمراء في التحاليل الكمية. ولتحقيق هذا توجد عدة طرق تساعد في إجراء القياسات الكمية المطلوبة بدقة وكفاءة عاليـــة. ويجب قبل التطرق لهذه الطرق أن نأخذ في الاعتبار أولا مايلي:

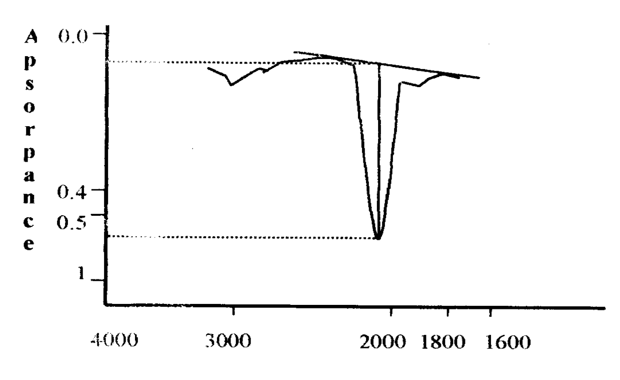
1- يتكون طيف العينة من عدد من أشرطة الإمتصاص و لا يمكن أن تصلح جميعها للقيـــاس الكمي لذا يجب اختيار شريط مناسب يقع في منطقة واضحة خالية من تداخـــلات أشـــرطة أخرى ولا يكون واقعاً تحت تأثير التفاعل بين الجزيئات. في الواقع اختيار الشـــريط بـــهذه المواصفات يكون صعباً.

2- نأخذ في الإعتبار شدة إمتصاص الشريط فيجب أن لاتتعدى إمتصاصيته في التحاليل الكميـة المدى من 0.2 إلى 0.7 آي تكون نفاذيته حوالي 20% إلى 60% تقريبـــا، وإذا تعـــدت الإمتصاصية هذه الحدود يصبح الخطأ وعدم دقة القياسات كبيراً.

3- يراعى أن يكون منحنى شريط الإمتصاص أملس أي لا يكون متدرجاً أو متعرجاً وســـنذكر بعض الطرق المساعدة في إجراء التحليل الكمي

2.4 خط القاعدة Baseline

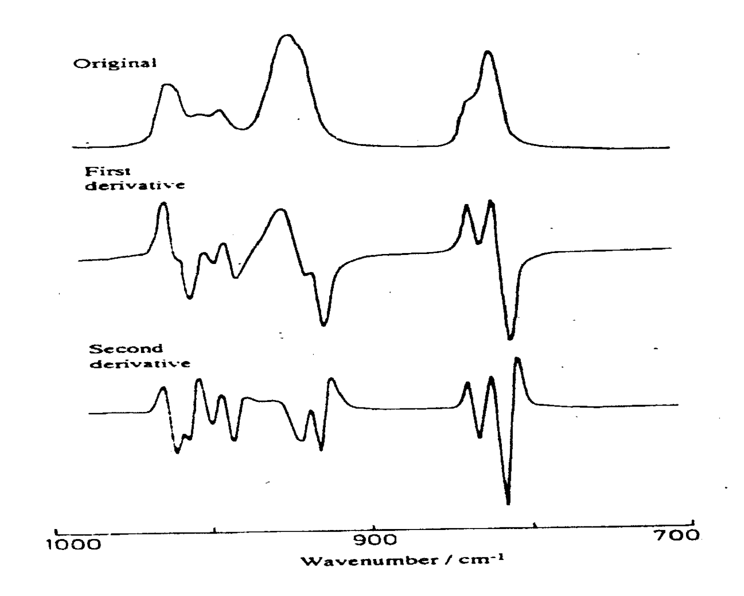
هو الخط المماس لنهايتي شريط الامتصاص (عند أدنى إمتصاص له) اللتين تحصران بينهما القمة العظمى للشريط. وتقاس الامتصاصية بالمسافة الرأسية من القمة حتى خط القاعدة. ويمكن أخذ هذا الخط لشريط واحد أو لعدة أشرطة وهو اختياري وذلك يعتمد على الخبرة ولكـن يجب في حالة مقارنة القياسات تثبيت هذا الخط. والشكل(54) يبين مثال علي ذلك.



شكل(54): خط القاعدة.

3.4 المشتقات Derivatives

تستخدم طريقة الاشتقاق في حالة الأطياف المعقدة وخصوصا في حالة دراسة أطيـاف المخاليط حيث تتراكب أشرطة إمتصاص المكونات المختلفة للخليط والقريبة جدا مـن بعضـها ويظهر شريط واحد عريض. لذلك تستخدم المشتقة الأولى لفصل الأشرطة المتراكبة. الشكل(55) يوضح الطيف الذي تسجله معظم أجهزة الطيف ويمكن تمثيل هذا الطيف بشـكل آخـر وذلـك بتسجيل مشتقة المنحنى الطيفي. وتعرف مشتقة المنحنى بأنها ميل هذا المنحنـى عنـد نقطـة معينة، وطبقا لحساب التفاضل تكون مشتقة المنحنى الطيفي هي $dA/d\upsilon$ حيث A الامتصاصية. ويكون الطيف المسجل للمشتقة عبارة عن علاقة بين الميـل $dA/d\upsilon$ و υ والمشـتقة الأولـى (First derivative) للطيف الأصلي(Original) موضحة بالشكلين (55,56).

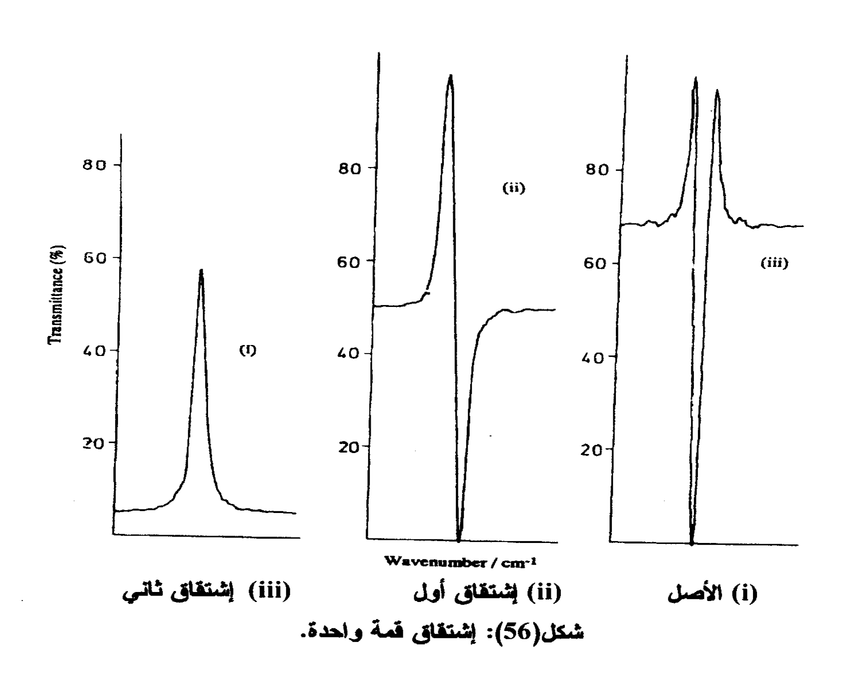


شكل(55): الاشتقاق الأول والثاني لطيف معقد.

وبالرغم من أن الطيف المشتق يبدو معقد إلا أن له مميزات عديدة عن الطيف المسجل مباشرة في بعض الظروف. وأول هذه المميزات أنه يوضح بدقة مركز قمة كل امتصاص، حيث يكون مركز الإمتصاص في الطيف الأصلي أفقي، أي أن $\frac{dA}{d\upsilon} = 0$، ويعرف المركز بتقاطع المنحنى المشتق مع المحور السيني. وميزة أخرى تتعلق بأسباب التجهيز حيث يكون من الأفضل دائماً حساب شدة امتصاص الشريط من المنحنى المشتق وليس من المنحنى المسجل مباشرة.

في الطيف العادي نرسم العلاقة بين الامتصاصية Absorbance والتردد، أما في حالة الاشتقاق نرسم العلاقة بين معدل تغير الامتصاصية $\frac{dA}{d\upsilon}$ والتردد.

يمكن كذلك حساب و رسم المشتقة الثانية (Second derivative) للمنحنى و هذه تزيد من حدة الأشرطة و فصل الأشرطة المتراكبة كما في شكل(55) وشكل(56).



(iii) إشتقاق ثاني (ii) إشتقاق أول (i) الأصل

شكل(56): إشتقاق قمة واحدة.

عند إستخدام أجهزة FT IR يستخدم ما يسمى اشتقاق فورير. أثناء هـــذه العمليـــة يحول الطيف إلى نموذج تداخل ثم يضرب في دالة معينة وفى النهاية يعـــاد تحويلـــه ليعطـــى المشتقة وهذه الطريقة عالية الحساسية.

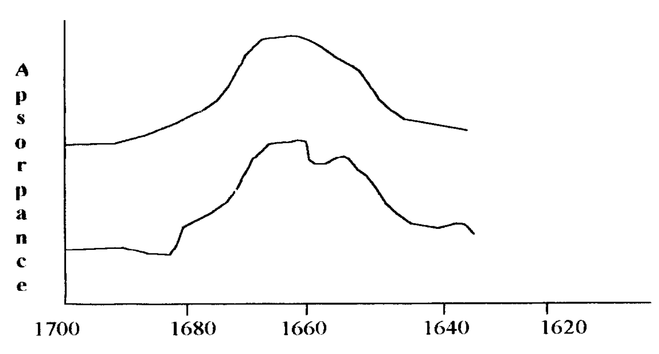
5.4 فصل الأشرطة المتراكبة Deconvolution

تستخدم هذه الطريقة لتحليل الأشرطة العريضة إلى أشرطة ضيقة وبذلك يمكن تميـــيز ملامح الأشرطة القريبة جداً من بعضها علما بأن هذه الطريقة لا تستلزم تغيير قوة تحليل الجهاز وإنما تحتاج إلى زيادة القدرة على إشتقاق الأشرطة differentiation. وتشمل هذه الطريقـــة عدة خطوات:

1- حساب نموذج تداخل العينة بحساب تحويل فورير العكسي للطيـــف Inverse Fourrier Transform.

2- ضرب نموذج التداخل بدالة الملساء Smoothing Function وبدالة تتكون مـــن شـــكل شريط جاوس- لورنتز.

3- استخدام تحويل فورير لنموذج التداخل الناتج وتكرر الطريقة السابقة للحصول على نتـــائج جيدة و شكل (57) يوضح الطيف قبل و بعد إجراء عملية الفصل.



شكل (57):الطيف قبل و بعد إجراء عملية الفصل

6.4 طرق تحليل العينات Methods of Samples Analysis

1 – تحليل السوائل Analysis of Liquids

نذكر أولا طريقة لتعيين الشوائب في المواد المحتوية عليها:

نفرض أن لدينا مادة غير نقية ونريد تحديد نسبة المادة أو الشوائب في هذا المخلوط. في هذه الحالة أمامنا طريقتين. الطريقة الأولى؛ أن نختار شريط امتصاص للمادة الأصلية. الطريقة الثانية؛ أن نختار شريط امتصاص للمادة ضئيلة التركيز، المادة الشائبة. وبما أن الاهتمام ينصب على تحديد تركيز الشوائب وعلى أساس أن شدة امتصاص أشرطة المادة الأساسية لا يتغير كثيراً لأن تركيزها سيتراوح بين 95% و100%، لذا يفضل اختيار شريط امتصاص للمادة ضئيلة التركيز وذلك لحساب شدة امتصاصها وتطبيق قانون بير. ولكن لابد أن تتوافر في هذا الشريط الشروط التالية:

ا. يكون له معامل امتصاص مولارى (Molar absorptivity) عالي.

ب. لا يكون متراكب مع أشرطة أخرى من أشرطة المواد في الخليط أو المذيب.

ج. يكون متماثل الجانبين.

ء. تمثل امتصاصية الشريط علاقة خطية مع تركيزه.

الخطوة التالية نرسم خط معايرة بين تركيز المادة ضئيلة التركيز وشدة امتصاص (الامتصاصية A) شريط الإمتصاص.

بعد ذلك تحسب شدة امتصاص الشريط المختار في طيف الخليط ونحسب تركيز المادة ضئيلة التركيز من علاقة المعايرة.

ويمكن تعميم هذه الخطوات لحساب تركيز أي مادة في خليط من المواد في السوائل والمحاليل.

7.4 طريقة النسبة بين امتصاصية شريطين

Absorbances Ratio Method

في حالات كثيرة يصعب قياس سمك العينة مثل أفلام البوليميرات و كذلك تجانس العينة في الخليط أو عدم توزيعها في الوسط كما في حالة أقراص بروميد البوتاسيوم، في مثل هذه الحالات توجد طريقتان تستخدم النسبة بين امتصاصية شريطين.

في الطريقة الأولى يجب أن يتوفر في كل مادة من الخليط متعدد المركبات الشروط التالية:

ا . يكون لكل مادة امتصاص معروف يحقق علاقـــة بـــير ولا يتداخـــل مـــع امتصاص المركبات الأخرى في الخليط.

ب. يكون معامل امتصاص (absorptivity) كل المكونات معروفه ولا توجـــد مادة ليس لها امتصاص واضح.

فإذا تحققت هذه الشروط يمكن تطبيق علاقة بير على خليط من ثلاث مركبات كمايلى:

$$C_1 = A_1/a_1b_1 \quad , C_2 = A_2/ a_2b_2 \quad , C_3 = A_3/a_3b_3$$

حيث C التركيز

A الامتصاصية Absorbance.

a معامل الامتصاص Absorptivity.

b طول المسار(سمك الخلية).

وذلك لكل مادة

وبفرض أن السمك يساوي واحد وأن $c_1 + c_2 + c_3 = 1$ فإن

$$\% \, c_1 = \frac{c_1 \times 100}{c_1 + c_2 + c_3}$$

أي أن

$$\% \, c_1 = \frac{(A / a_1)(100)}{(A_1 / a_1 + A_2 / a_2 + A_3 / a_3)}$$

وحيث أن معامل الامتصاص معروف لكل مادة كما ذكرنا والامتصاصية يمكـــن حســـابها مـــن الطيف، فيمكن حساب التركيز. ولكن هذه الطريقة قليلا ما تســـتخدم لصعوبـــة قيـــاس معـــامل الامتصاص لأنه في الغالب لا يكون ثابت حيث يتأثر ببعض العوامل الخارجيـــة مثـــل الحـــرارة وتأثير المحاليل وخلافه.

الطريقة الأسهل والأكثر استخداماً هي التي فيها نختار شريطين ونحسب امتصاصيتهما ونوجد النسبة بينهما ونرسم العلاقة بين هذه النسبة وتركيز المادة و من هذه العلاقـــة يمكـــن بسهولة الحصول على تركيز المادة.

8.4 طريقة إضافة مواد معايرة: Standard Addition Method

تستخدم هذه الطريقة في المخاليط المعقدة التي يصعب فيها تحديد أشرطة امتصـــاص بعيدة عن تأثير أشرطة المواد الأخرى، وكذلك في حالة عدم تعيين سمك العينة وخصوصاً فـــي حالة إستخدام أقراص الهالوجينات القلوية مثل KBr أو المحاليل اللزجة Mull.

في هذه الطريقة تضاف المادة على العينة بنسبة 50% ثم بعد ذلك نخفـــف الخليـــط تدريجياً سواء كان سائل أو مسحوق. ثم يرسم منحنى معايرة بين النســـبة بيـــن إمتصاصيـــة شريطي المادة المضافة والعينة ، تركيز العينة. لابد أن تتميز المادة المضافة بالتالي:

ا. طيف امتصاص بسيط وبه عدد قليل من الأشرطة.
ب. لا تمتص الماء ويمكن الحصول عليها فى صورة مسحوق ناعم فى حالة الدراسة بـــأقراص بروميد البوتاسيوم.
ج. يمكن الحصول عليها فى حالة نقية وغير سامة ولا تتفاعل مع العينة.

9.4 حساب عدد المجموعات الوظيفية في الجزيء :
Number of Functional Groups in a Molecule

يمكن استخدام طيف الأشعة تحت الحمراء لقياس عدد المجموعـــات الوظيفيـــة فـــي الجزيء مثل مجموعات OH أو NH_2. وقد وجد أن معامل الامتصـــاص المـــولارى Molar absorptivity للأشرطة التابعة للمجموعة تتناسب مع عدد المجموعات، أى أن كل مجموعـــة لها شدة امتصاص لا تتغير كثيراً من جزيء لأخر. ومن ذلك يمكن حساب طول السلسلة باختيار شريط مناسب للمجموعة وقياس امتصاصيته مع تغيير عدد المجموعة ورسم منحنى المعـــايرة. ومن هذا المنحنى يمكن حساب العدد في العينة التي لا يعرف طول السلسة فيها.

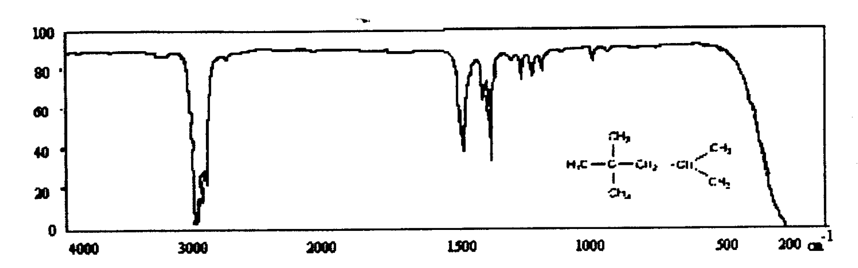
الباب الخامس

التطبيقات
Applications

1:5 المركبات العضوية Organic Compounds

1- الكانات Alkanes

أهم الترددات التي تستخدم للتعرف على وجود هذه المركبات هي ترددات ذبذبات المد C – H. كما ذكرنا سابقاً هذه الترددات تقع قبل $3000\ cm^{-1}$ وتكون شدة إمتصاص الأشرطة التابعة لها متوسطة. أما ترددات ذبذبات المد C-C فليس لها أهمية كبيرة في التعرف على هذه المركبات، لأن شدة إمتصاص أشرطتها تكون ضعيفة ومتداخلة مع غيرها من ترددات مجموعات C –C الأخرى. وأنسب مثال على هذه المركبات هو 2.2.4-trimethylpentane حيث يحتوى على مجموعات الميثيل (methyl) والميثيلين (methylene) والميثين (methine) شكل (58).



شكل (58): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لمادة.
.2,2,4 Trimethyl Pentane

شكل (59) يوضح الذبذبات المتوقعة لمجموعة الميثيل. الحرفs بالشكل يعني المـــد والحرفc يعني الانحناء، ويرمز لضيق الزاوية H-C-H في حالة الإنحناء بالحرف B بينمـــا يرمز لإتساع الزاوية بالحرفO، وعدم وجود أحرف يعني عدم وجود أي تغير.

مد لا تماثلي
$2980 - 2950\ cm^{-1}$

التواء تماثلي
$1410 - 1370\ cm^{-1}$

مد تماثلي
$2890 - 2860\ cm^{-1}$

ترجحج
$1300 - 800\ cm^{-1}$

إلتواء
$1430\text{-}1470\ cm^{-1}$

إنحناء

شكل (59): ترددات ذبذبات مجموعة الميثيل.

ويمكن تمثيل ذبذبات مجموعة الميثيلين كما في شكل (60). تدل العلامات + و – بالشكل على الحركة أعلى وأسفل مستوى الصفحة على التوالي. ويبيـــن الجـــدول (1) تـــرددات أشـــرطة إمتصاص مركبات الكانات.

مد لاتماثلي
2935 – 2915 cm^{-1}

مد تماثلي
2865 – 2840 cm^{-1}

إلتواء
1485 – 1445 cm^{-1}

تمايل

لي

تمرجح

1300 – 700 cm^{-1}

شكل(60): ترددات ذبذبات مجموعة الميثيلين.

جدول(1): ترددات أشرطة إمتصاص مركبات الكانات.

الصنف	التردد
المد اللاتماثلي للمثيل	**2980 - 2950 cm^{-1}**
المد اللاتماثلي للميثيلين	**2935 - 2915 cm^{-1}**
المد التماثلي للمثيل	**2890 - 2860 cm^{-1}**
المد التماثلي للميثيلين	**2865 - 2840 cm^{-1}**
الإلتواء C-H للمجموعة CH_2	**1485 - 1445 cm^{-1}**
الإلتواء التماثلي C-H للمجموعة CH_3	**1410 - 1370 cm^{-1}**
الإلتواء اللاتماثلي C-H للمجموعة CH_3	**1470 - 1430 cm^{-1}**
التمايل و التمرجح $(CH_2)_n$ مع $n > 4$	**725 cm^{-1}**

ودائماً تظهر ترددات الإلتواء (deformation) في المنطقة من $1400\ cm^{-1}$ إلـــي $1500\ cm^{-1}$. ويلاحظ أن مجموعة الميثيل يظهر لها شريطان للتماثل واللاتماثل بينما يظــــهر لمجموعة المثيلين تردد واحد لا تماثلي.

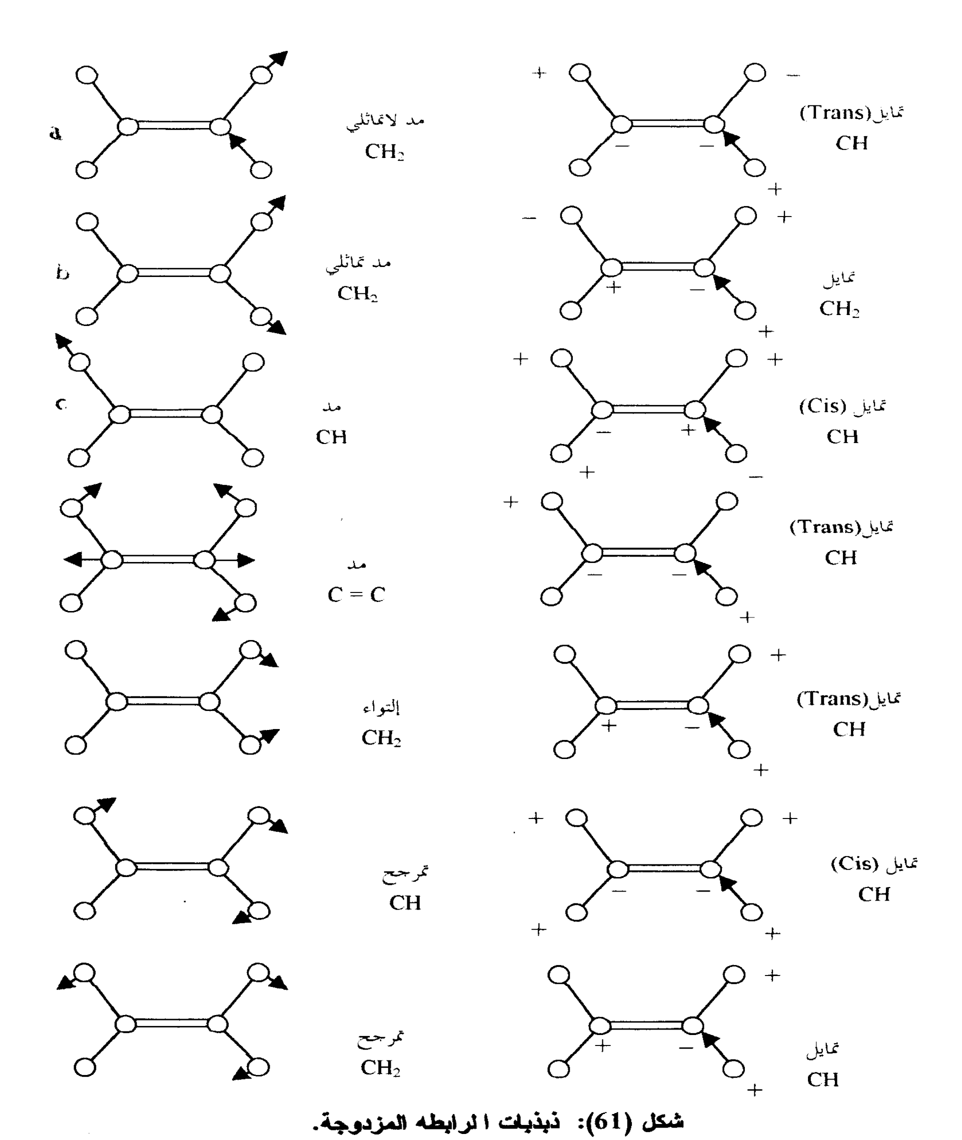
2- الكينات Alkenes

هذه المركبات تحتوى على C = C وفي معظمها ترتبـــط ذرة هيدروجيـــن بالرابطـــة المزدوجة. يوجد لهذه المجموعة ثلاثة أنواع من الذبذبات كافية لإعطاء المعلومـــات اللازمـــة عنها، وهي كالآتي:

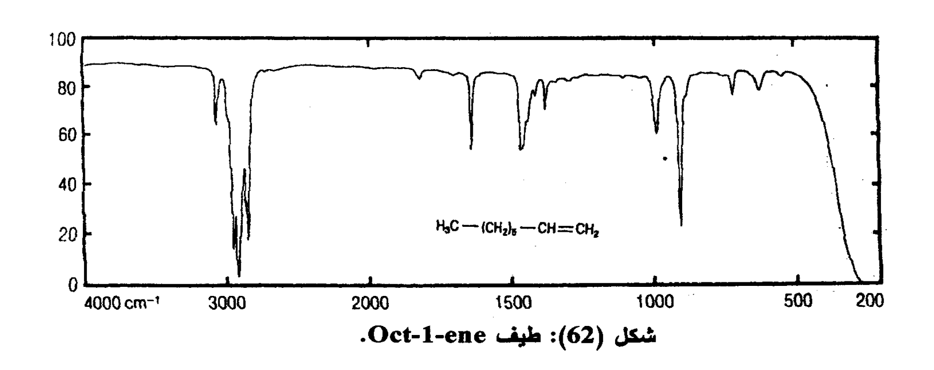
ا . تردد المد C = C-H، وهذه مجموعة غير مشبعة وعلى ذلك فهي تمتص "كما ذكرنـــا سابقاً" بعد $3000\ cm^{-1}$.

ب. تردد الإنحناء خارج المستوى C = C - H تظـــهر فـــي المنطقـــة مـــن $630\ cm^{-1}$ إلى $995cm^{-1}$ يوضح شكل (61) أنواع الذبذبات لهذه المركبات. ويمكن أحياناً فصل ترددات المد الثلاث C-H باستخدام أجهزة ذات قوة تحليل عالية وهذه هي الذبذبات a , c,b بالشكل.
ذبذبة المد اللاتماثلي للمجموعة $Vinyl = CH2$ في طيـــف oct-1-ene شـــكل(62) يظهر لها شريطاً واضحاً تماماً عند $3070\ cm^{-1}$. ويوجد فقط شريط ضعيف جدا لذبذبة المد C - H عند $3050\ cm^{-1}$ وكذلك لذبذبة المد التماثلي CH_2 عند $3010\ cm^{-1}$. وتظهر هذه الأشرطة الضعيفة على هيئة أكتاف للأشرطة القوية لذبذبات CH_3 وCH_2 المشـــبعة التي تظـــهـــر قبل $3000\ cm^{-1}$. تردد المد C = C في المركبات Vinyl, Cis Alkene and Vinylidene يوجد بالقرب من $1640\ cm^{-1}$ كشريط واضح تماماً ومتوسط الشـــدة. في أطياف Symmetrical trans or tetra substituted alkenes، لا يظهر تـــردد المد C = C حيث لا يحدث تغير في عزم ثنائي القطب أي أن هذا التردد غير نشط للأشـــعة تحت الحمراء (Infrared Inactive).

ج. المجموعة الثالثة من الذبذبات تنشأ نتيجة لذبذبة الإلتواء خــــارج المســـتوى C=C-H وينشأ عن هذه الذبذبات عادة إمتصاص قوى.



شكل (61): ذبذبات ا لرابطه المزدوجة.



شكل (62): طيف Oct-1-ene.

ويوضح الجدول التالي ترددات أهم أشرطة الإمتصاص التي تستخدم للتعرف على هذه المواد.

التردد cm^{-1}	التصنيف
3100 - 3000 cm^{-1}	ذبذبة المد =C – H
1680 - 1600 cm^{-1}	ذبذبة المد C = C
1460 - 1400 cm^{-1}	ذبذبة الإلتواء فى المستوى C-H
1000 - 600 cm^{-1}	ذبذبة الإلتواء العمودى على المستوى C-H

3- الكاينات Alkynes

هذه المركبات تحتوى على مجموعة C≡ C وغيرها و تميزها أشـــرطة إمتصـــاص ذبذبات المد C-H والإنحناء C-H والمد C ≡C كما هو موضح فى الجدول التالي.

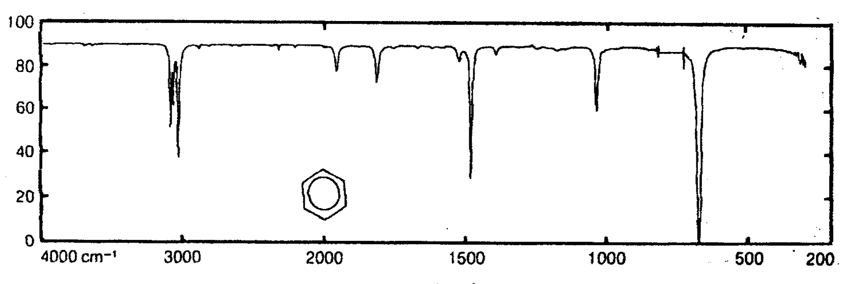
التردد cm^{-1}	التصنيف
3320 - 3220 cm^{-1}	تردد المد C ≡ H
2300 - 2100 cm^{-1}	تردد المد C ≡ C ضعيف
700 - 600 cm^{-1}	ذبذبة الانحناء C - H

4- المركبات العطرية Aromatic Compounds

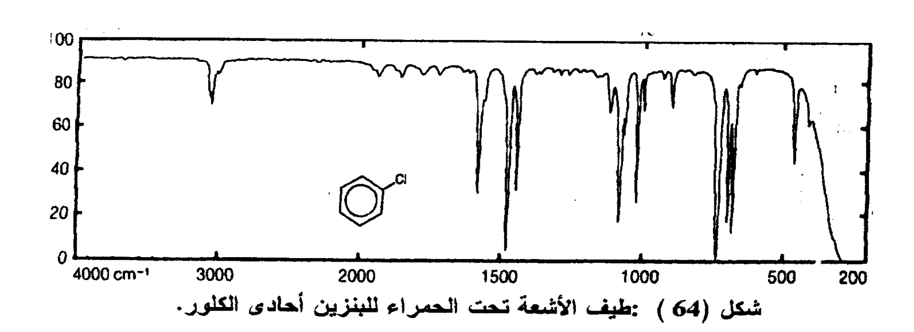
يمكن التعرف على وجود حلقة البنزين في الجزيء من أشرطة الإمتصاص الموضحة بالجدول التالي.

التصنيف	التردد $\upsilon\ cm^{-1}$
ذبذبة المد C - H	$3100 - 3000\ cm^{-1}$
مضاعفات وتراكيبات الذبذبات	$2000 - 1650\ cm^{-1}$ (weak)
المد الحلقي C = C	$1600 - 1550\ cm^{-1}$
المد الحلقي C = C	$1500 - 1450\ cm^{-1}$
الإنحناء داخل المستوىC - H، ضعيف	$1300 - 1000\ cm^{-1}$
الإنحناء خارج المستوى، قوى	$900 - 600\ cm^{-1}$

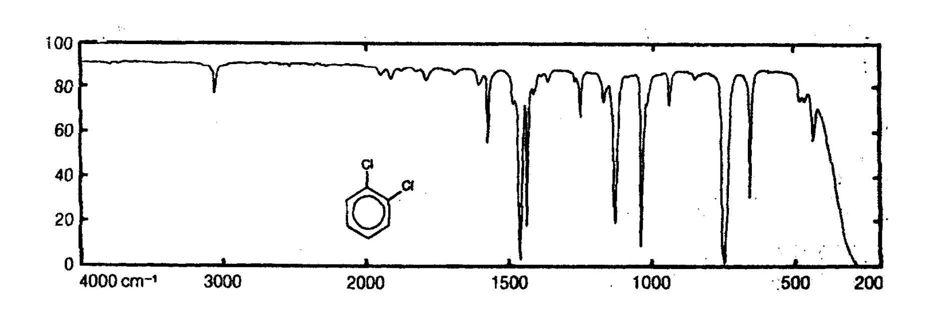
وقد بينا سابقاً أن ترددات المد C-H توجد بعد $3000\ cm^{-1}$ ويستدل من ذلك على وجود عدم التشبع تماما مثل ما ذكرنا في حالة Alkenes. أما ذبذبات الإلتواء C-H فتنقسم إلي نوعين. النوع الأول ذبذبات داخل المستوى، وتوجد في المنطقة من $1000cm^{-1}$ إلى $1300\ cm^{-1}$ وأشرطة إمتصاصها تكون غالبا ضعيفة الشدة وغير ذي فائدة كبيرة في عملية التفسير أو التصنيف كما في شكل (63). النوع الثاني ذبذبات خارج المستوى، وتوجد في المنطقة من $600\ cm^{-1}$ إلى $900\ cm^{-1}$ ويتبعها أشرطة قوية الإمتصاص ولها أهمية كبيرة في التعرف على هذه المركبات وخصوصاً في حالة الإحلال في حلقة البنزين التي تحتوى على مجموعة ذرية في أوضاع مختلفة -أي البنزين (benzenes) أحادي (mono) و ثنائي (di) و ثلاثي (tri) الإحلال- أشكال (65،64)، فيمكن من معرفة أماكن إمتصاص هذه الأشرطة التعرف على عدد وموضع الإحلال بحلقة البنزين وشكل (66) يوضح ذلك.



شكل (63) : طيف الأشعة تحت الحمراء للبنزين.

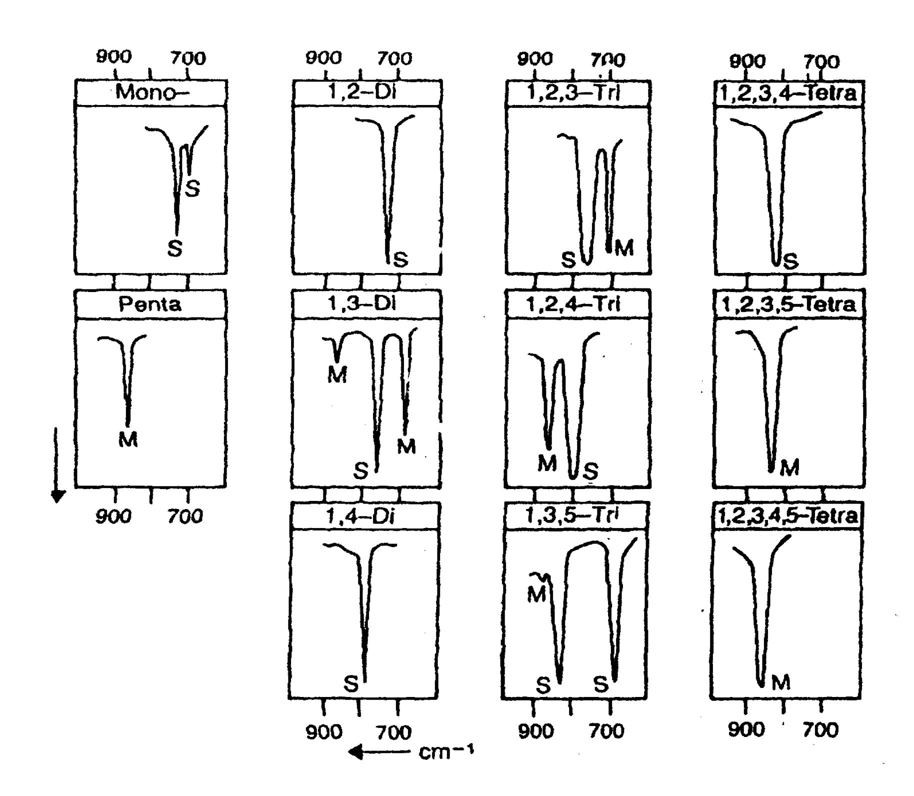


شكل (64) :طيف الأشعة تحت الحمراء للبنزين أحادى الكلور.



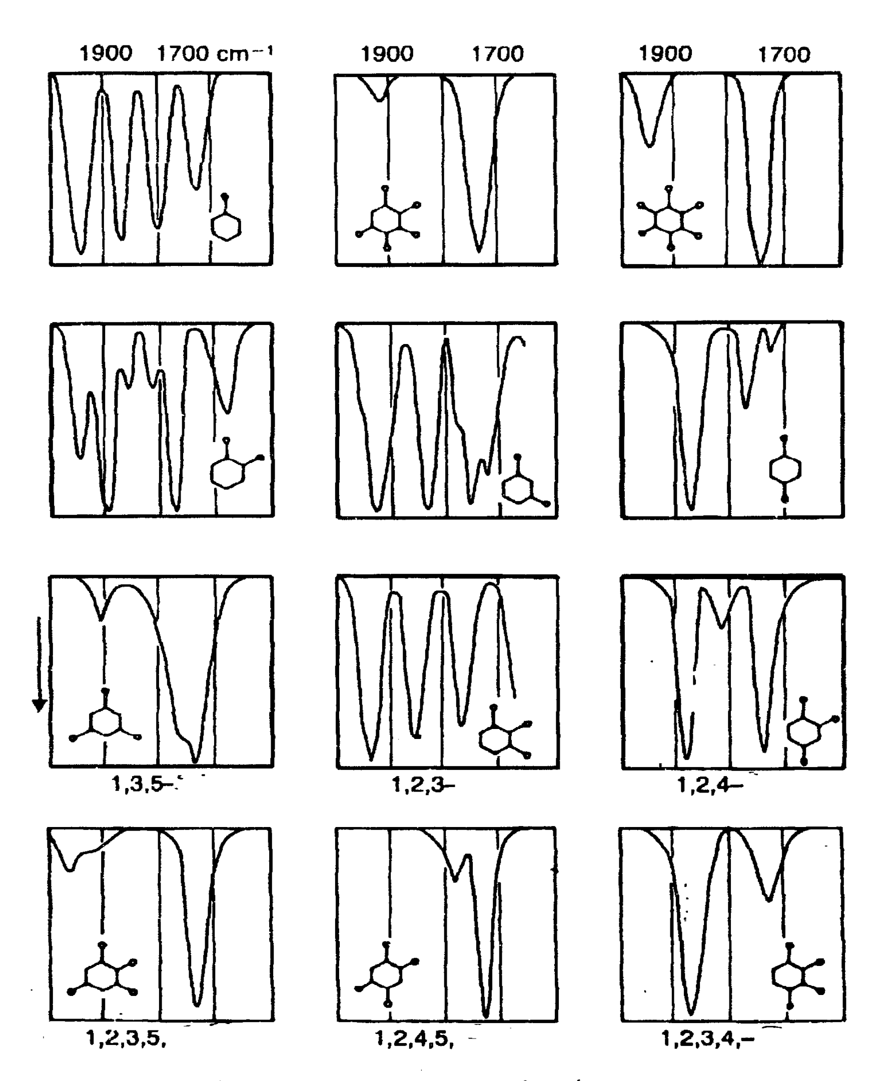
شكل (65): يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء للبنزينثنائي الكلور.

وتوجد منطقة أخرى تتميز بها المركبات العطرية وتستخدم أيضاً لتوضيح نوع الإحلال في حلقة البنزين. تقع هذه المنطقة بين $1650 cm^{-1}$ و $2000\ cm^{-1}$. وهذه الأشرطة ناتجة عن ترددات مضاعفات (overtones) ومتراكبات (combination) الذبذبات وهي دائماً ضعيفة الشدة ويلزم للإستفادة منها زيادة تركيز المادة لكي يزيد الإمتصاص كما في شكل (67).



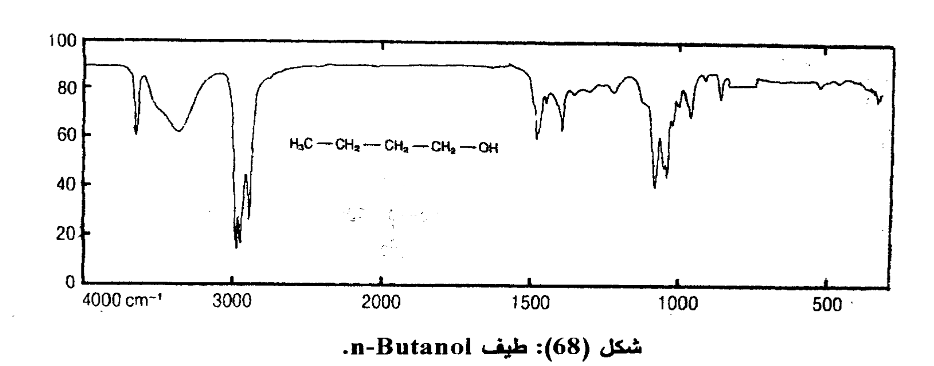
S: تعني قوى، m: تعني متوسط الشدة.

شكل (66): نماذج الأشرطة المميزة لعدد و موضع الإحلال في حلقة البنزين.



شكل (67): النماذج المميزة الأشرطة مضاعفات ومتراكبات الذبذبات في مشتقات البنزين.

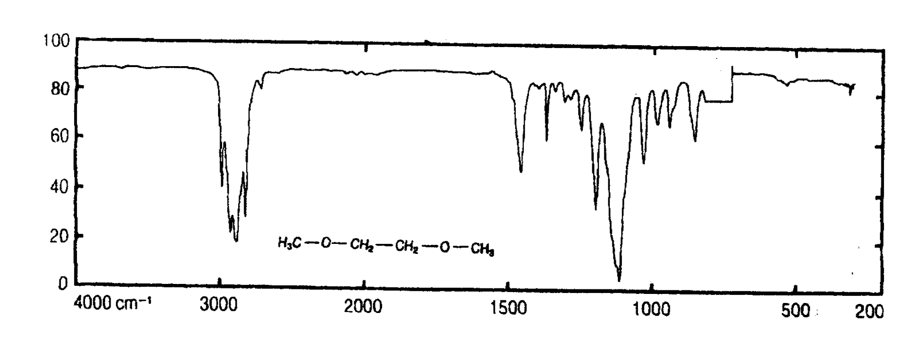
يميــز الكــحولات والفينولات مجــموعة C-OH بينما يميز الإيثرات مجــموعة C-O-C. يظهر لمثل هذه المركبات تردد مد C-O ويكون ذلك في المنطقة مــــن $1300\ cm^{-1}$ إلى $1000\ cm^{-1}$، وهذه هي المنطقة التي يقال عنها منطقة البصمة والتي تتداخل فيها تــرددات مجموعات متنوعة. لكن لأن إمتصاص تردد هذه المجموعات يظهر قوياً في هذه المنطقة فيمكن إستخدامه لتمييز هذه المركبات. علاوة على ذلك تحتوى الكحولات والفينولات على تردد المد O-H وتــرددات الإنحنــاء C-O-H ويظهــر تردد المد O-H بين $2500\ cm^{-1}$ و3650 cm-1. ويعتمد ذلك على قوة الترابط الهيدروجيني. وتختلف شدة الإمتصاص حسب اختــلاف التركيز، وتردد المد لهذه المجموعة مهم جداً في إعطاء معلومات قيمة عن كنية هذه المركبات. أما ترددات الإنحناء C-O-H فتظهر في منطقة البصمة وليست ذات قيمة كبيرة في تحديد نوع هذه المركبات.شكل (68) يوضح طيف n-Butanol وشكل (69) يوضح طيــف dimethoxy 1.2-ethane.



شكل (68): طيف n-Butanol.

قوة الترابط الهيدروجيني تلعب دوراً هاماً في تحديد موضع واتساع وشـــدة شــريط مجموعة الهيدروكسيل OH، حيث أن قوة الرابطة يزيد من اتساع شدة شـــريط الإمتصـــاص ويزيح التردد إلى الجهة الأقل. ويوضح الجدول التالي ترددات C-OH للكحولات والفينول.

التردد υcm^{-1}	المركب
$1050 - 1040\ cm^{-1}$	الكحول الأولي $R - CH_2 - OH$
$1110 - 1100\ cm^{-1}$	الكحول الثانوي $R - CH - OH$
$1160 - 1200\ cm^{-1}$	الكحول الثالوثي $R - C - OH$
$1230 - 1200\ cm^{-1}$	الفينول



شكل(69): طيف 1.2-dimethoxy ethane.

يوضح الجدول التالي تردد ذبذبة O - H فى الكحولات و الفينول.

$3650 - 3590\ cm^{-1}$	OH حره
$3600 - 2500\ cm^{-1}$	OH المترابط
$3200 - 2500\ cm^{-1}$	الترابط الهيدروجيني داخل الجزيئات
$3600 – 3100\ cm^{-1}$	ماء التبلور [حالة الجوامد]
$1640\ cm^{-1}$	بالإضافة إلى شريط الإنحناء
$1410 - 1260\ cm^{-1}$	الإنحناء O -H

ويستخدم تردد ذبذبة المد O-H لإختبار وقياس قوة الترابط الهيدروجيني. ونذكر بأنه كلما زادت قوة الترابط زاد طول الرابطة وقل التردد وإتسع عرض الشريط وزادت شدته.

6- مركبات الكربونيل Carbonyl Compounds

توجد للمركبات التي تحتوي على مجموعة الكربونيل إمتصاص قوي في المنطقة بين $1500\ cm^{-1}$ و $1900\ cm^{-1}$ وهو أقوى إمتصاص في هذه المنطقة وذلك يساعد دائما على تمييز هذه المجموعة بسهولة ودقة. و يوضح الجدول التالي ترددات مجموعة الكربونيل في المركبات المختلفة، كما توضح الأشكال (70-73) أطياف بعض المركبات المحتوية على مجموعة الكربونيل.

إسم المجموعة	إسم المركب	التردد cm^{-1}
الديهايد	أليفاتي	$1740 - 1720\ cm^{-1}$
	أروماتي (عطري)	$1710 - 1680\ cm^{-1}$
الكيتونات	دايلكايل Dialkyl	$1725 - 1700\ cm^{-1}$
	مقترن Conjugated	$1700 - 1670\ cm^{-1}$
	مزدوج الإقتران double conjugated	$1680 - 1640\ cm^{-1}$
حمض الكربوكسيل	وحيد الجزيء monomer	$1800 - 1740\ cm^{-1}$
	ثنائى الجزيء dimer	$1720 - 1670\ cm^{-1}$
استرات	مشبعة	$1750 - 1725\ cm^{-1}$
	مقترنة	$1735 - 1715\ cm^{-1}$
أميدويوريا		$1695 - 1630\ cm^{-1}$
لاكتونات		$1795 - 1715\ cm^{-1}$
الكربونات	carbonate	$1850 - 1740\ cm^{-1}$
الكربومات	carbomates	$1740 - 1685\ cm^{-1}$
حمض الكلوريد		$1810 - 1735\ cm^{-1}$
أنهيدريدات		$1870 - 1745\ cm^{-1}$

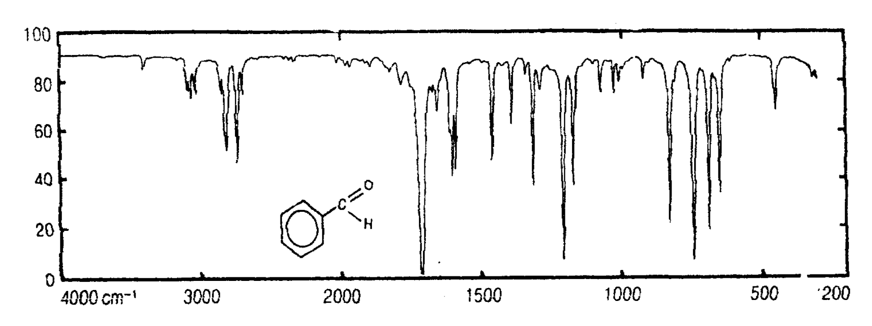
يعتمد موضع شريط ذبذبة المد C = O على الترابط الهيدروجيني وعلـــى الاقــتران (Conjugation)، والأشرطة الغالبة في طيف إمتصاص الكربوكسيل والتـــي تحتــوى علـــى المجموعة COOH ملخصة بالجدول التالي.

التردد cm^{-1}	نوع الذبذبة
1715 - 1680 cm^{-1}	ذبذبة المد C = O
3500 - 2500 cm^{-1}	ذبذبة المد O - H
1300 - 1200 cm^{-1}	ذبذبة المد C - O
1400 cm^{-1}	ذبذبة الإنحناء داخل المستوى C-O-H
900 cm^{-1}	ذبذبة الإنحناء خارج المستوى C-O-H

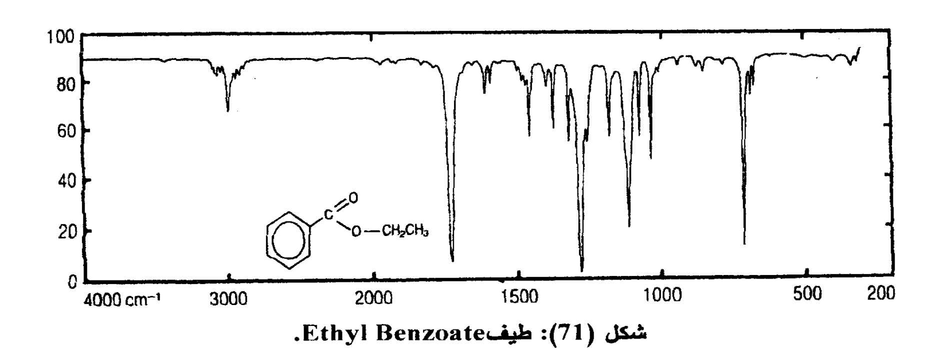
والرابطتان C-O وC=O في الإسترات التي تحتوي على المجموعة -CO-O-C- هما أكثر الروابط قطبية لذلك يظهر لهما أقوى أشرطة إمتصاص في طيف الإسترات وتـــرددات هذه الروابط موضحة فيما يلي:

التردد cm^{-1}	ذبذبة المد
1750 - 1710 cm^{-1}	C = O
1400 - 1000 cm^{-1}	C - O [قوى]

ويمكن بسهوله تمييز أحماض الأنهايدرايد التي تحتوي علـــى -CO-O-C-CO- عن باقي المركبات المحتوية على مجموعة الكربونيل لأن تردد C = O يظـــهر مـــزدوج في المنطقة من 1730 cm^{-1} الي 1850 cm^{-1}. وبمقارنـــة شـــدة إمتصـــاص أشـــرطة مجموعـــة الكربونيل في المركبات المختلفة نلاحظ أن شدة إمتصاص الأحماض أقوى من شدة إمتصـــاص الإسترات، و شدة إمتصاص الإسترات أقوى من شدة إمتصـــاص الكيتونـــات و الألديـــهايدات، وإمتصاص الأميد يشبه من ناحية الشدة عادةً إمتصاص الكيتونات إلا أنـــه عرضـــه لتغـــيرات كثيرة.



شكل (70): طيفBenzaldehyde.



شكل (71): طيفEthyl Benzoate.

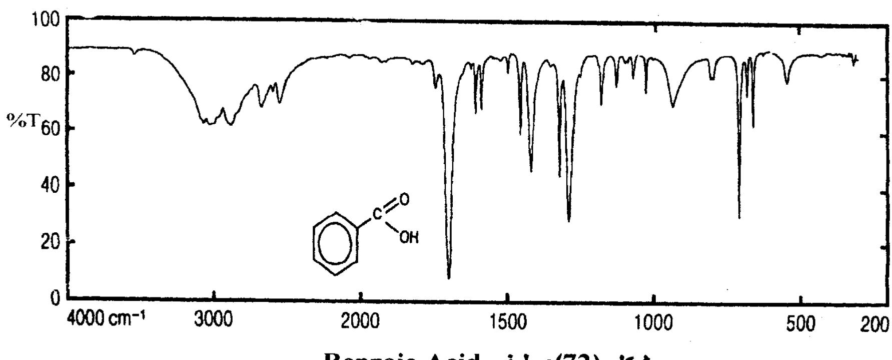
وبترتيب وضع أشرط إمتصاص هذه المجموعة نستنتج المعلومات التالية:

ا. كلما كانت السالبية الكهربائية للمجموعةX في النظام R-CO-X عالية كلما كـــان الـــتردد أعلى.

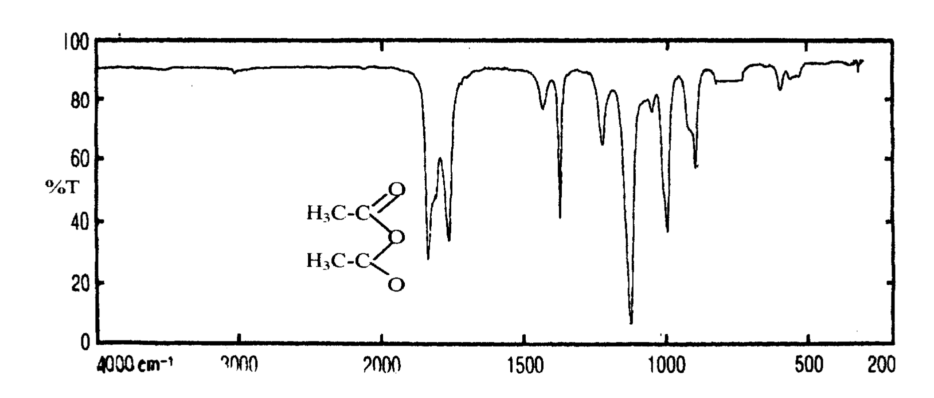
ب. عدم التشبع (α B -unsaturation) يسبب نقص قيمة التردد بحوالي مـــن $15\ cm^{-1}$ إلى $40\ cm^{-1}$ باستثناء حالة الأميد حيث يحدث إزاحة ضئيلة إلى التردد الأعلى.

ج. الإنفعال الحلقي (Ring Strain) في مركبات السيكليك أو الحلقية (Cyclic) يسبب إزاحـة كبيرة نسبياً إلى التردد الأعلى.

الشكلان (72 و73) يبينان طيف كل من Benzoic Acid وAcetic Anhydride على الترتيب. كما يبين شكل(74) ترددات مجموعة الكربونيل في بعض المركبات المحتوية عليها.



شكل (72): طيف Benzoic Acid.



شكل (73): طيف Acetic Anhydride.

شكل (74): ترددات مجموعة الكربونيل في بعض المركبات.

7- الأمينات Amines

تصنف هذه المركبات إلي؛ أولية وهي تحتوي علي NH_2 وثانوية وتحتوي على NH وثالوثيه وتحتوي على N غير مرتبطة بالهيدروجين. وعلاوة على ترددات الـــــهيدركربونات، يمكن أن تظهر للأمينات أشرطة إمتصاص تابعة لترددات المد والإنحناء N-H كما هو موضـــح في الجدول التالي:

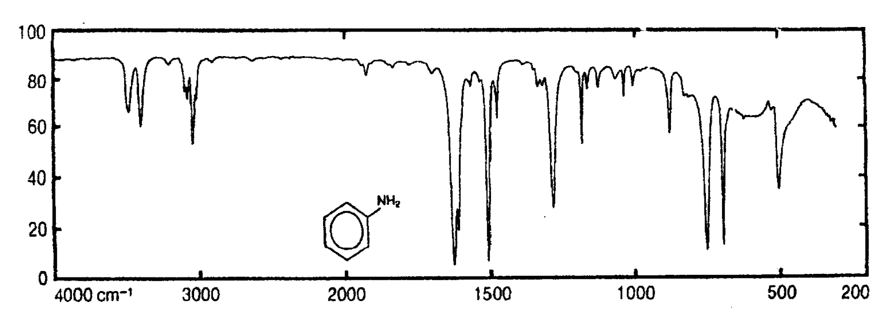
تردد المد N - H يظهر شريط مزدوج في حالة NH_2 ويظهر شريط واحد في حالة NH ولا تظهر أشرطة في حالة N	3490 - 3180 cm^{-1}
تردد الإنحناء N – H	1650 - 1580 cm^{-1}

8- مركبات أخرى تحتوي على النيتروجين Other Compounds Containing Nitrogen

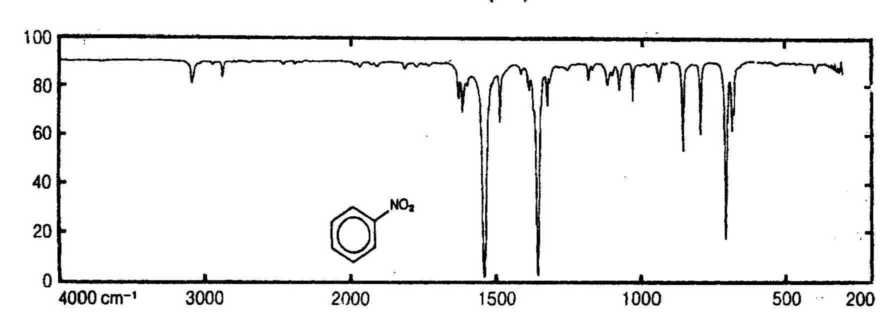
يبين الجدول التالي أهم ترددات مركبات الأميدات (-CO-NH-) ومركبـــات النيـــترو ($-C-NO_2-$) والنايترايل ($-C \equiv N$)

المركبات	التردد cm^{-1}
مركبات الأميدات (Amide compounds)	
تردد المد C = O تردد المد N - H	1700 - 1640 cm^{-1} 3500 - 3100 cm^{-1}
مركبات النيترو (Nitro compounds)	
تردد المد N = O تردد المد N - O	1570 - 1450 cm^{-1} 1370 - 1300 cm^{-1}
مركبات النيترايل (Nitrile compounds)	
تردد المد $C \equiv N$	2250 cm^{-1} متوسط الشدة

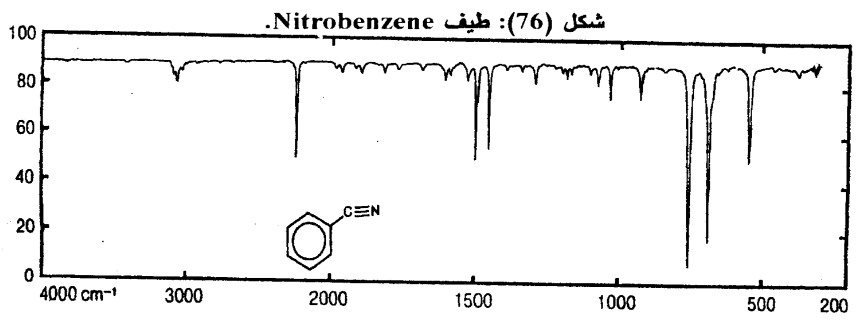
تبين الأشكال من (75–77) أطياف بعض المركبات المحتوية على النيتروجين.



شكل (75): طيف Aniline.



شكل (76): طيف Nitrobenzene.



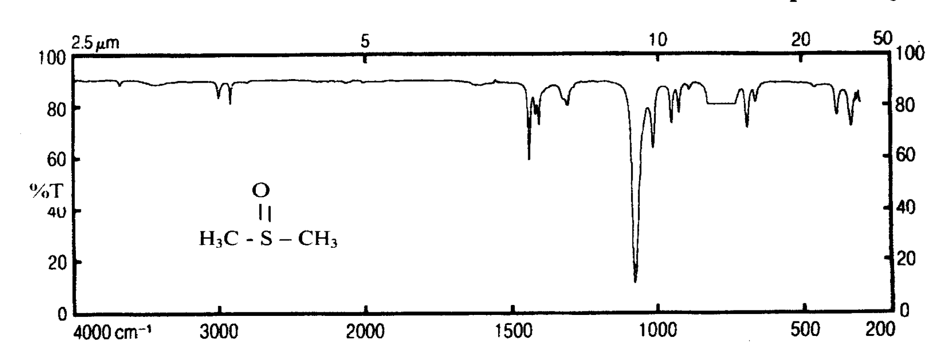
شكل (77): طيف Benzonitrile.

9- المركبات المحتوية على ذرة الكبريت Sulphur Containing Compounds

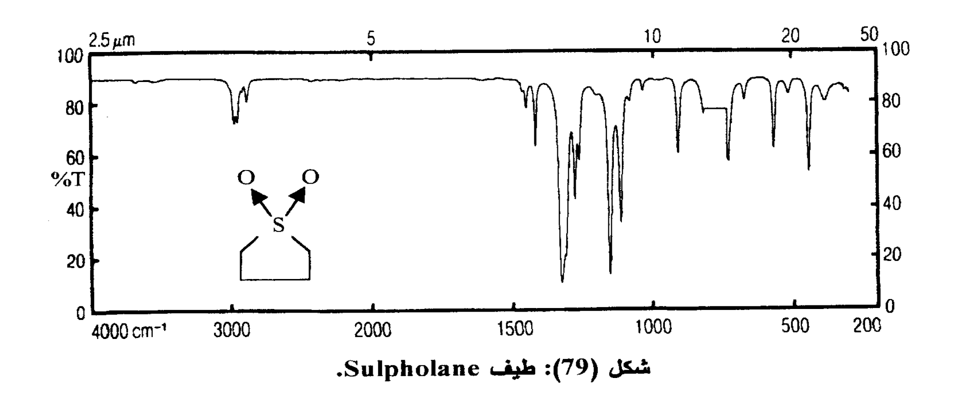
أهم وأقوى إمتصاص يظهر في المركبات التي تحتوي على الكبريت يرجـــع لوجــود مجموعة S = O وذلك لأن امتصاص S - H يكون دائماً ضعيفاً ويصعب مشاهدته. ويوضـــح الجدول التالي هذه الإمتصاصات.

المركب	نوع التردد	التردد cm^{-1}
أكاسيد الكبريت Sulphoxides	تردد مد S = O	1100 - 1000 cm^{-1}
Sulphones	تردد مد S = O	1160 - 1120 cm^{-1}
sulphonamide and Sulphonicacids	تردد مد S = O	1350-1300cm^{-1}
Sulphonyl chlorides	تردد مد S = O تردد مد S = O تردد S - H	1210 - 1150 cm^{-1} 1410 - 1330 cm^{-1} 2600 - 2550 cm^{-1}

يوضـــح الشـــكلان(78 و79) طيـــف كـــل مـــن Dimethyl Sulphoxide وSulpholane.



شكل (78): طيف Dimethyl Sulphoxide.



شكل (79): طيف Sulpholane.

10- المركبات المحتوية على الهالوجينات Halogen Containing Compounds

أطياف المركبات المحتوية على الهالوجينات يظهر فيها شريط امتصاص قوي نـــاتج عن تردد المد لذبذبة الكربون-هالوجين (carbon-halogen) ولكن هذا الشريط يظهر عنـــد ترددات منخفضة في نفس منطقة تردد الإنحناء C - H لحلقة البنزين، ويصعب في كثير مـــن الأحيان التعرف عليه. وتعتمد قيمة التردد على كتلة ذرة الهالوجين، فكلما زادت الكتلـــة قلّـت قيمة التردد. وامتصاصات C-I و C-B تظهر دائماً خارج حدود الترددات المتاحـــة. ويوضـــح الجدول التالي تصنيف هذه الإمتصاصات.

التردد cm^{-1}	التصنيف
1400 - 1000 cm^{-1}	تردد المد C - F
800 - 600 cm^{-1}	تردد المد C - Cl (أليفات)
500 - 400 cm^{-1}	تردد المد C -Cl (العطرية)
750 - 500 cm^{-1}	ذبذبة المد C - B
500 cm^{-1}	ذبذبة المد C - I

2:5 المركبات البيولوجية Biological compounds

نجحت طرق القياس في منطقة الأشعة تحت الحمراء في دراسة الجزيئات البيولوجيـة والتعرف على تركيبها وحل كثير من المشاكل. وتعتبر البروتينات والدهون من أهم المركبـات البيولوجية. لذلك نلخص فيما يلي الخصائص الطيفية لهذه المركبات.

1- البروتين Protein

تعتبر مجموعة CONH الوحدة البنائية المشتركة في جميع جزيئـــات البروتينـــات. تشبه أشرطة الإمتصاص المميزة لمجموعة الأميد في البروتينات أشرطة إمتصاص الأميـــد الثانوي (Secondary amide) لذا يطلق عليها أشرطة إمتصاص الأميد. ويميز مجموعة الأميد تسعة أشرطة امتصاص وهى؛ أميد A، أميد B، ومن أميد I الي VII. وترددات هذه الأشرطة موضحة بالجدول التالي.

الرمز	التردد cm^{-1}	التصنيف
A	3300 cm^{-1}	تردد المد N - H
B	3100 cm^{-1}	تردد المد N - H
I	1653 cm^{-1}	80% تردد C = O, 10 % ترددC-N 10 % تردد إنحناء N - H
II	1567 cm^{-1}	60 % تردد الإنحاء N -H 40 % تردد المد C - N
III	1299 cm^{-1}	30 % تردد مد C - N 30 % تردد إنحناء N - H 10 % تردد مد C = O 10 % تردد إنحناء O = C - N 20 % مجموعات أخرى
IV	762 cm^{-1}	40 % تردد إنحناء O = C - N 60 % مجموعات أخرى
V	725 cm^{-1}	تردد الإنحناء N - H
VI	600 cm^{-1}	تردد الإنحناء C = O
VII	200 cm^{-1}	تردد اللي C - N

من أهم أشرطة امتصاص التركيب الثانوي للبروتينـــات (Secondary Structure) شريط أميد I والذي يظهر بين $1600\ cm^{-1}$ و$1700\ cm^{-1}$. وتردد هذا الشريط يتأثر تـــأثرا كبيرا بالروابط الهيدروجينية التي تشمل مجموعات N-H و C=O ويمكن تحديد ذلك من التركيب الثانوي المعدل للبروتين. من المعروف أن البروتين له عدة أشكال مختلفة البنيـــة (Different conformations)، وينتج عن ذلك أن شريط امتصاص الأميد يتكون مـــن مجموعة من الأشرطة التركيبية المتراكبة والتي تمثل الأنواع المختلفـــة مـــن التركيبـــات الثانوية، مثل التركيب الحلزوني أو ألواح B المطوية المتوازية وغير المتوازية والتركيبات غير المنسقة أو المرتبة.

2-الدهون Lipids

يوضح الجدول التالي أهم أشرطة الدهون.

cm^{-1} التردد	التصنيف
$3010\ cm^{-1}$	تردد المد = C - H
$2958\ cm^{-1}$	تردد المد اللاتماثلى CH_3
$2920\ cm^{-1}$	تردد المد اللاتماثلى CH_2
$1730\ cm^{-1}$	تردد المد C = O
$1485\ cm^{-1}$	تردد الإنحناء $(CH_3)_3N$
$1473, 1472, 1468, 1463\ cm^{-1}$	تردد اللى CH_2
$1460\ cm^{-1}$	تردد الإنحناء الاتماثلى CH_3
$1405\ cm^{-1}$	تردد إنحناء تماثلى $(CH_3)_3N$
$1378\ cm^{-1}$	تردد إنحاء تماثلى CH_3
$1400 - 1200\ cm^{-1}$	تردد التمايل CH_2
$1228\ cm^{-1}$	تردد المد اللاتماثلى PO_2
$1170\ cm^{-1}$	تردد مد تماثلى C O - O -C
$1085\ cm^{-1}$	تردد تمايل تماثلى PO_2
$1070\ cm^{-1}$	تردد تمايل CO - O -C
$1047\ cm^{-1}$	تردد مد C - O - P
$972\ cm^{-1}$	تردد مد الاتماثلى $(CH_3)_3N$
$820\ cm^{-1}$	تردد مد لاتماثلى P - O
$730, 720, 718\ cm^{-1}$	تردد التمرجح CH_2

3:5 البلمرات Polymers

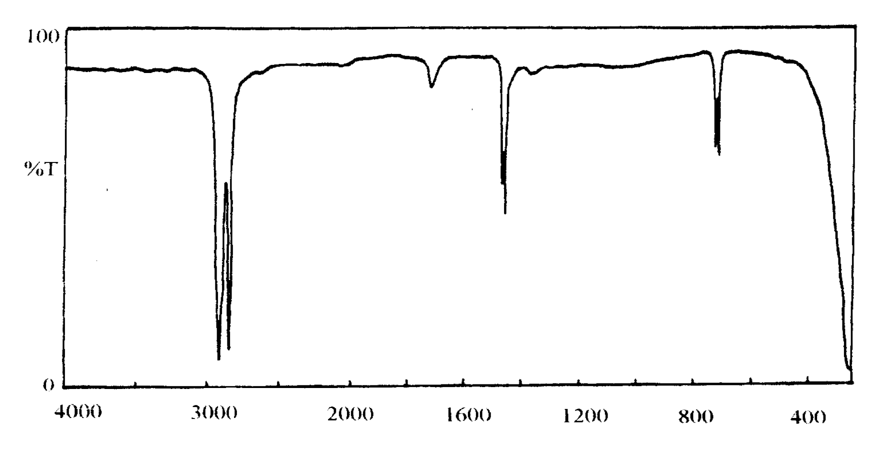
أثبتت الطرق الطيفية في منطقة الأشعة تحت الحمراء أنها من أهم الوسائل الحديثـــة التي تستخدم بكفاءة عالية في دراسة تركيب البلمرات والتفاعلات التي تتم بينها. وبسبب تنوع طرق التحليل أصبح من السهل تمييز الأنواع المختلفة من البلمرات بسرعة ودقـــة وســـهولة. بالإضافة الي سهولة التعرف على تركيب البلمرات يمكن كذلك الحصول على معلومـــات قيمـــة عن الآتي؛

1- التركيب الفراغي
2- الإضافات
3- درجة التحلل
4- درجة التبلور
5- طول السلسة والتفرع والمجموعات الطرفية
6- التوجهية
7- التأكسد
8- خليط البلمرات

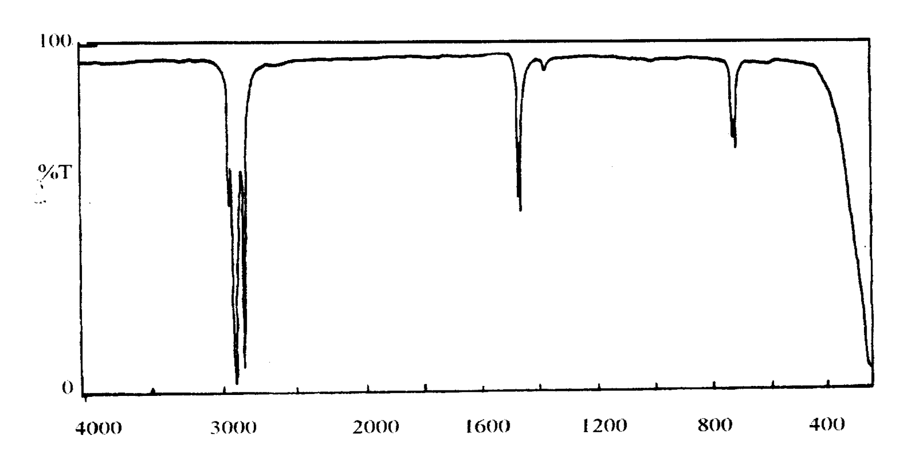
1- بلمرات الهيدروكاربون Hydrocarbon Polymers

ا. الأليفات Aliphatic Hydrocarbons

يظهر في أطياف امتصاص هذه البلمرات أشرطة امتصـــــاص عنـــد $2900\ cm^{-1}$ و$1450\ cm^{-1}$ تابعة لتردد المد C-H وترددات الإلتواء للمجموعتيـــن CH_2 و CH_3 علـــى التوالي. في البولي ايثيلين (Polyethylene) وفي البرافين (Parafin) ينقسم الشريط الأخير الى زوج من الأشرطة وقد أعزى ذلك لتأثير التبلـــور. وبعـــد $1250\ cm^{-1}$ تظـــهر أشـــرطة امتصاص الإنحناء الهيكليـــة (Skeletal vibration)، وتظـــهر أشـــرطة انحنـــاء الهيكليـــة ($-CH_2-$) عند التردد من $720\ cm^{-1}$ الي $730\ cm^{-1}$، وتعتمد شدة إمتصاص هـــذه الأشـــرطة على درجة التبلور. ويمثل شكل (80) طيف إمتصاص Polyethylene كما يمثل شـــكل (81) طيف Parafin.

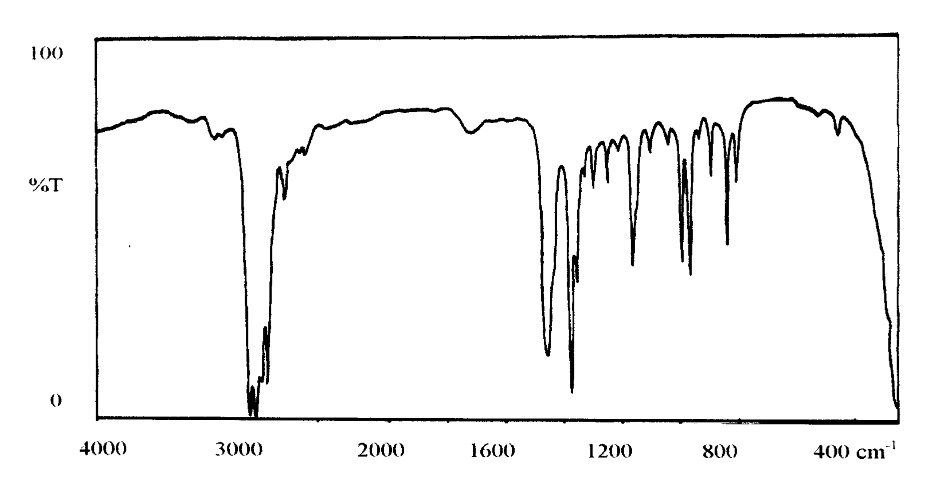


شكل (80): طيف Polyethylene.



شكل (81): طيف Parafin.

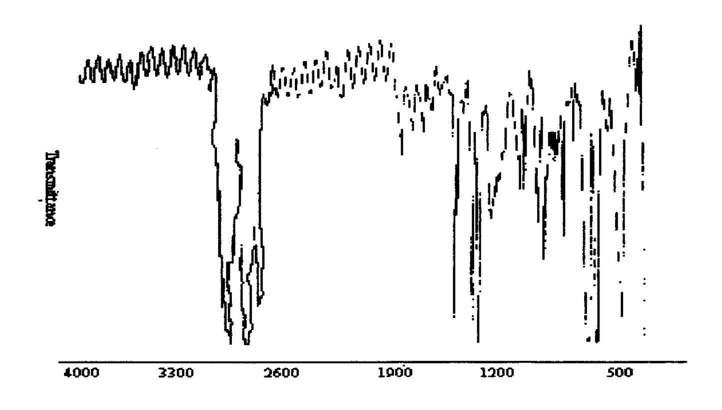
يمثل الشكل (82) طيف البولي بروبيلين Polypropylene.



الشكل (82): طيف البولي بروبيلين Polypropylene.

ب. الهيدروكاربونات العطرية Aromatic Hydrocarbons

يعتبر طيف إمتصاص الأشعة تحت الحمراء للبولي ستيرين مثال لأطياف إمتصاص هذه البلمرات، ولإحتواء هذا البلمر على ذرة الكربون غير المشبعة –وبناء على ما ذكرناه سابقا– نتوقع وجود أشرطة امتصاص ذبذبات المد C-H عند ترددات أعلى من $3000\ cm^{-1}$. وترددات المد لمجموعات الروابط المزدوجة C=C تقع حول التردد $1600\ cm^{-1}$. ويؤكد الإحلال الأحادي وجود شريطي إمتصاص عند الترددات $760\ cm^{-1}$ و $700\ cm^{-1}$ تابعة لذبذبات الالتواء C-H، كما في الشكل (83). ويتأكد وجود الإحلال الأحادي كذلك بوجود مجموعة الأشرطة ضعيفة الامتصاص في المنطقة من $1600\ cm^{-1}$ الي $2000\ cm^{-1}$.



شكل (83): طيف Polystyrene.

يمكن تمييز أنواع التركيبات المختلفة من البولي ستيرين من حيث كونه atactic أوisotactic كلآتي؛ في حالة التركيب الأول تظهر عدة أشرطة عند (Shoulders) $670\ cm^{-1}$ و $620\ cm^{-1}$ و $565\ cm^{-1}$، بينما التركيب الأخير لا يظهر له امتصاص في المنطقة من $500\ cm^{-1}$ الي $550\ cm^{-1}$ ولا عند $670\ cm^{-1}$.

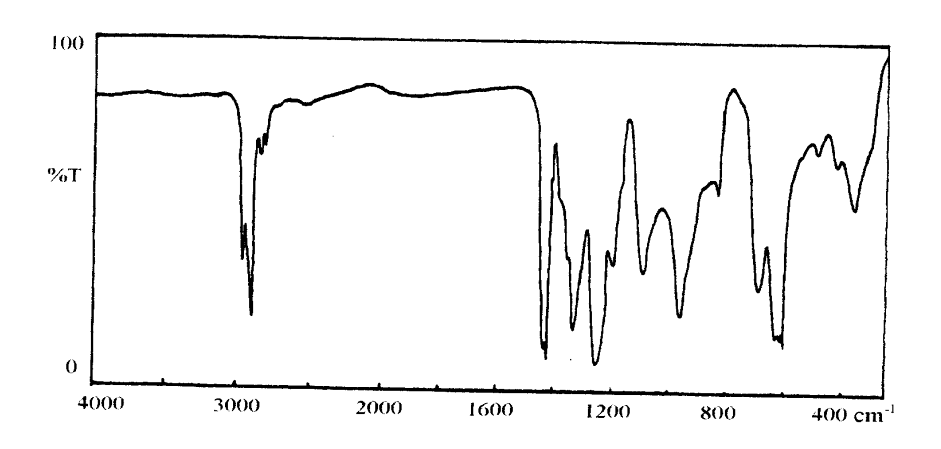
يمكن إستخدام التداخلات التي تظهر في المنطقة من $3200\ cm^{-1}$ الي $4000\ cm^{-1}$ ومن $2000\ cm^{-1}$ الي $2700\ cm^{-1}$ في قياس سمك أفلام العينات المستخدمة في القياس.

2- الهيدروكربونات المشبعة والمحتوية على الهالوجينات

Saturated Halogenated Hydrocarbons

يمثل هذه البلمرات التفلون (Teflon) والبولي فينيل كلورايد (Polyvinyl chloride). يظهر للتفلون شريط قوى في المنطقة من $1100\ cm^{-1}$ الي $1200\ cm^{-1}$ تابع لذبذبات المد C- F - والأشرطة بعد $650\ cm^{-1}$ تنشأ عن ذبذبات الإلتواء C-F. في طيف إمتصاص البولي فنيل كلورايد تظهر ثلاثة أشرطة في المنطقة من $600\ cm^{-1}$ الي $700\ cm^{-1}$، وكلها تابعة لذبذبات المد C-Cl. وتظهر أشرطة واضحة ناتجة عن ذبذبات

الإنحناء C-H في المجموعة CHCl عند $1255\ cm^{-1}$ و $1335\ cm^{-1}$. ويوضح هذا الشكل (84).



شكل (84): طيف Polyvinyl Chloride.

3- اسيتات البولي فينيل Polyvinyl Acetate

يظهر شريط إمتصاص قوي في طيف هذا البلمر عند $1738\ cm^{-1}$ تابع لذبذبة المد C = O في الإسترات المشبعة، كما يظهر شريط قوي الامتصاص ايضا عند $1240\ cm^{-1}$ وهذا يميز ذبذبة المد C-O في الاسيتات، أما ذبذبة الانحناء لمجموعة الأسيتات فتمتص عند $605\ cm^{-1}$.

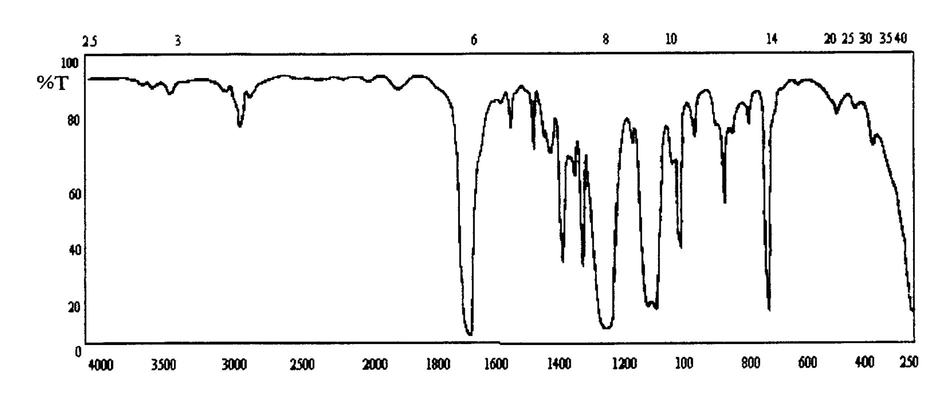
4- البولى فينيل الكحول Poly(vinyl alcohol) PVA

بفحص طيف إمتصاص هذا البلمر نلاحظ الآتي؛ أولاً: شريط قوي في المنطقة من $3200\ cm^{-1}$ إلى $3400\ cm^{-1}$ ناتج عن تردد ذبذبة المد O-H. ثانيا: شريط أو إثنين في المنطقة من $2900\ cm^{-1}$ الي $2950cm^{-1}$، بسبب ذبذبات المد C-H الأليفاتية، علاوة على

شريطين عند $1090\ cm^{-1}$ و $1330\ cm^{-1}$ ويتبع الإمتصاص الأول ذبذبـــــة المـــد C-O فـــي الكحول الثانوي أما الشريط الثاني يتبع ذبذبة الإلتواء O-H.

5- البولى استرات Polyesters

تتميز أطياف إمتصاص هذه المجموعة مـــــن البلمـــرات -مثـــل البـــــولى إيثيليـــن ميثاكريلات (poly [ethylene methacrylate])، والـــبـــولى إثيـــليـــن تـــريـــفـــثـــــالات (poly [ethylene terepthalate])- بوجـــود إمـــتصاص قوي بـــالقرب مـــن الـــترددات $1720\ cm^{-1}$ ناتج عن ذبذبة المد لمجموعة الكربونيل المشبعة للأسترات C=O، ويوضح هـذا الشكل (85).



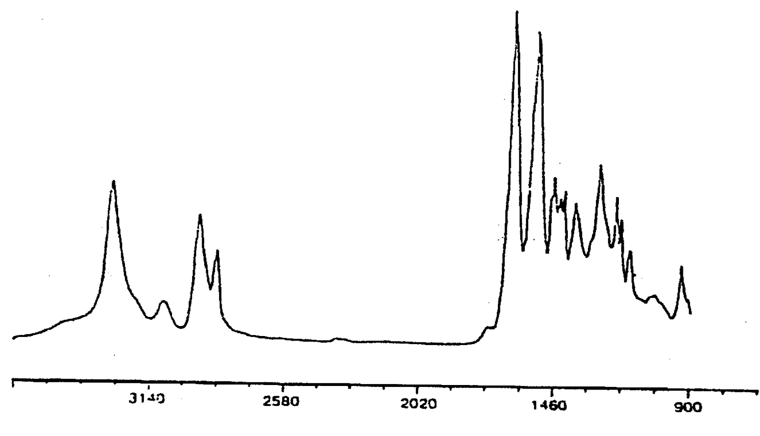
شكل (85): طيف Poly [ethylene terepthalate].

6- البولى كاربونات Poly (carbonates)

في طيف إمتصاص هذه البلمرات يظهر شريطان يميزان هذه المواد بسهولة، أولـــهما شريط الامتصاص التابع لذبذبة المد لمجموعة C=O والذي يظهر عنـــد تـــردد $1770\ cm^{-1}$ والثاني شريط تابع لذبذبة المد C-O بالقرب من $1230\ cm^{-1}$.

7- البولى أميدات Poly (amides)

من أهم أشرطة إمتصاص البولي أميد شريط مجموعة الكربونيل لذبذبة المـــد C=O والذي يظهر بالقرب من $1640\ cm^{-1}$، بالإضافة الى شريط عند $1540\ cm^{-1}$ وينشأ عن خليـــط من تردد ذبذبة الإنحناء N-H وذبذبة المد C-N. والشكل (86) يوضح هذه الأشرطة.



شكل (86): طيف Nylon 6.6.

8- السليولوز Cellulose

تتميز أطياف المواد السيليـــولوزية بظهور أشرطة امتصاص قـــوية فـــي المنطقـــة من $1000\ cm^{-1}$ الى $1300\ cm^{-1}$ وذلك نـــتيـــجة امتصاص ذبذبـــات الالتواء O–H والمد C–O. ويظهر شريط امتصاص ذبذبة المد لمجموعة الهيدروكسيل بالقرب مـن $3500\ cm^{-1}$. وتستخدم النسبة بين شدتي امتصاص الشـــريـــطـــين عنـــد $1430\ cm^{-1}$ و $900\ cm^{-1}$ لقياس درجة تبلور السيليولوز، حيث تزداد شدة امتصاص الشريط الأول مع زيـــادة التبلـــور بينما تزداد شدة امتصاص الشريط الثاني مع زيادة الكمية غير المتبلورة.

4:5 المركبات غير العضوية Inorganic Compounds

1- مركبات البورون Boron Compounds

تتميز المركبات التي تحتوي على الإرتباط B-O بشريط امتصاص قوى لذبذبة المــد B-O في المدى من $1380\ cm^{-1}$ الي $1310\ cm^{-1}$. أطيــاف أحمــاض الــبرونك والبوريــك Bronic acid & Boric acid تحتوى على شريط امتصاص في المنطقة مــن $3200\ cm^{-1}$ إلي $3300\ cm^{-1}$ ناتج عن امتصـــاص مجموعــات OH. وتظــهر فــي أطيــاف البورازيــن والأمينوبورين Borazines & Amino Borane أشـــرطة إمتصـــاص فــي المــدى مــن $1465\ cm^{-1}$ الي $1330\ cm^{-1}$ ناتجة عن ذبذبة المد B-N، حيث أن هذه المركبات تحتــوى على مجموعة B-N. وينشأ عن مجموعات BH و BH_2 أشرطة امتصاص لــذبذبــة المــد B–H في المنطقة من $2640\ cm^{-1}$ الي $2350\ cm^{-1}$. يظهر امتصاص BH_2 دائمــا مــزدوج نتيجة للذبذبتين التماثلية واللاتماثلية. ويظهر للمجموعة BH_2 كذلك شريط امتصـــاص لذبذبــة الإلتواء B–H في المنطقــة مــن $1105\ cm^{-1}$ الــي $1140\ cm^{-1}$ وذبذبــة تمــايل عـــند $920\ cm^{-1}$ - $975\ cm^{-1}$. وتظهر سلسلة من الأشرطة فــي المنطقة من $2220\ cm^{-1}$ الــي $1540\ cm^{-1}$ ناتجة عن الترابط B.....H.....B. يوضح الجدول التـــالي أشــرطة امتصــاص مركبات البورون.

أشرطة امتصاص مركبات البورون.

التصنيف		التردد cm^{-1}
ذبذبة مد	B - O - H	3200–3300
ذبذبة مد	B - H	2350–2640
التسلسل	B - H - B	1540–2220
ذبذبة المد	B - N	1330–1465
ذبذبة المد	B - O	1310–1380
ذبذبة الإلتواء	B - H	1140–1205
ذبذبة التمايل	B - H	920–975

2- مركبات الفوسفور Phosphorus Compounds

الأشرطة المميزة لامتصاص مركبات الفوسفور مبينة بالجدول التالي. يلاحظ من الجدول أن ذبذبة المد P-H تظهر شريط امتصاص في المنطقة من $2275\ cm^{-1}$ الي $2440\ cm^{-1}$ وهذا الشريط متوسط الشدة. ويظهر شريط آخر متوسط الشدة أيضاً في المنطقة من $1090\ cm^{-1}$ الي $1080\ cm^{-1}$ ناتج عن ذبذبة إلتواء للمجموعة PH_2 أما ذبذبة التمايل لهذه المجموعة فيظهر عند $840cm^{-1}$-$810cm^{-1}$. ينشأ عن الرابطة P = O امتصاص قوى لذبذبة المد في المدى من $1020\ cm^{-1}$ إلى $1140\ cm^{-1}$، كما أن الأحماض العضوية الفوسفورية تظهر شريط امتصاص قوى تابع لذبذبة المد P-OH عند $1040cm^{-1}$-$910\ cm^{-1}$ والمركبات التي تحتوى على مجموعة p-O-p يظهر لها شريط امتصاص قوى لذبذبة المد P-O-P عند $1000\ cm^{-1}$ - $870\ cm^{-1}$.

ترددات أشرطة امتصاص مركبات الفوسفور.

التصنيف		التردد cm^{-1}
ذبذبة المد	p - OH	2700, 2500, 2300 - 2100, 1040 - 910
ذبذبة المد	$p-O-CH_3$	2960, 1460, 1190 - 1170
ذبذبة مد	p - H	2440 - 2275
ذبذبة مد	$p-C_6H_5$	1450 - 1425, 1130 - 1090, 1010 - 900
ذبذبة مد	p = O	1300 - 1140
ذبذبة مد	$p-CH_3$	1310 - 1280, 960 - 800
ذبذبة مد	$p-O-C_6H_5$	1240 - 1160, 995 - 800
ذبذبة مد	p - N	1110 - 930
ذبذبة تمايل	pH_2	1090 - 1080
ذبذبة مد	p - O - C	1050 - 970
ذبذبة مد	p - O =p	1000 - 870
ذبذبة مد	p - F	890 - 720
ذبذبة تمايل	pH_2	840 - 810
ذبذبة مد	p = S	750 - 580
ذبذبة مد	p - Cl	580 - 440

3- مركبات السيليكون Silicon Compounds

الجدول التالي يوضح ترددات أشرطة الامتصــاص المميـزة لمركبـات السـيليكون. ويلاحظ مــن الجــدول أن أشــرطة ذبذبــات المــد Si-OH و Si-H تظـهر فـي المـدى $3700\ cm^{-1}$ - $3200\ cm^{-1}$ و $2250\ cm^{-1}$ - $2100\ cm^{-1}$ على التوالي. ويظهر شريط ذبذبـة الإلتواء Si-H في المنطقة $950\ cm^{-1}$ - $800\ cm^{-1}$ في حيـن أن شـريط امتصـاص ذبذبـة الإلتواء $Si-CH_3$ يظهر قوى في المدى مـن $1280\ cm^{-1}$ إلـى $1255\ cm^{-1}$. وينشـأ عـن المجموعة Si -O-R شريط امتصاص قوى، على الأقل، عند $1110\ cm^{-1}$ - $1000\ cm^{-1}$، ناتج عن ذبذبة المد اللاتماثلي Si-O-C. كما يظهر شـريط امتصـاص لذبذبـة المـد Si-O فـي المجموعة $Si-O-C_6H_5$ عند $970\ cm^{-1}$ - $920\ cm^{-1}$. وبـاقي الامتصاصـات الهامـة موضحة بالجدول التالي.

أشرطة امتصاص مركبات السيليكون.

التردد cm^{-1}	التصنيف	
$3700\ cm^{-1}$ - $3200\ cm^{-1}$	Si - oH	ذبذبة مد
$2250\ cm^{-1}$ - $2100\ cm^{-1}$	Si - H	ذبذبة مد
$1280\ cm^{-1}$ - $1255\ cm^{-1}$	$Si-CH_3$	ذبذبة إلتواء تماثلي
$1250\ cm^{-1}$ - $1200\ cm^{-1}$	$Si-CH_2-R$	ذبذبة مد
$1150\ cm^{-1}$	$Si-C_6H_5$	
$1110\ cm^{-1}$ - $1000\ cm^{-1}$	Si - O - si	ذبذبة مد لا تماثلي
$1110\ cm^{-1}$ - $1000\ cm^{-1}$	Si - O - R	ذبذبة مد لا تماثليي
$970\ cm^{-1}$ - $920\ cm^{-1}$	$Si-O-C_6H_5$	
$950\ cm^{-1}$ - $800\ cm^{-1}$	Si - H	ذبذبة إنحناء
$860\ cm^{-1}$ - $700\ cm^{-1}$	Si - C	ذبذبة مد

5.5 المعادن Minerals

تعتمد ملامح الأطياف المميزة للمعادن على نوع الروابط بين ذراتها. وتنقسم المعادن حسب نوع هذه الروابط إلى أربعة أقسام:

1- معادن ذات روابط فلزية، مثل Cu، Au مثل هذه المعادن لا تمتلك أشرطة امتصاص تذبذبية أساسية.

2- المعادن الأيونية التي تتكون من أيون موجب وأخر سالب مثل NaCl وهذه المعادن لا تمتلك وحدة جزيئية تذبذبية منفصلة لكن يظهر لها امتصاص عريض وضعيف عند تردد أقل من $300cm^{-1}$ ناتج عن تذبذب الشبكة Lattice Vibration. وتستخدم هذه المواد في صناعة المناشير و النوافذ المستخدمة في أجهزة أطياف الأشعة تحت الحمراء.

3- المعادن التي تتكون من الأيونات السالبة متعددة الذرات وذات الروابط التساهمية مثل CO_3^{2-}، SO_4^{2-}، وهذه المعادن يظهر لها أشرطة امتصاص قوية في المدى من $300cm^{-1}$ إلى 1500 ناشئة عن الذبذبات الداخلية المصاحبة لحركة هذه المجموعات.

4- المعادن التي يكون فيها النظام الذرى الكامل Entire Atomic Array مترابط في ثلاث أبعاد بروابط تساهمية كما في الجزيئات الضخمة مثل الكوارتز Quartz، ويظهر لهذه المعادن أطياف امتصاص معقدة.

نلخص فيمايلي الخواص الطيفية المميزة لبعض المعادن الجيولوجية الهامة.

1- العناصر الخام Native elements

العناصر ذات الروابط الفلزية مثل الذهب و الفضة و النحاس و الحديد والبلاتين وأنصاف الفلزات مثل القصدير، البز موت، والأنتمون لا يظهر لها أشرطة امتصاص تذبذبية في منطقة الأشعة تحت الحمراء ولكن يظهر للعناصر غير الفلزية أو اللافلزية مثل الكبريت والكربون أشرطة امتصاص في منطقة الأشعة تحت الحمراء بسبب الرابطة التساهمية في تركيبها. و الكبريت ذو المستطيل القائم Orthorhombic Sulphur الموجود في الطبيعة يتميز بأشرطة امتصاص بسبب ذبذبات الجزيء S_8 الحلقي Cyclic في تركيبه عند الترددات $465\ cm^{-1}$ و197 و186 علاوة على أشرطة ضعيفة عند الترددات$435\ cm^{-1}$ و214 و 154.

الماس Diamond

يظهر لهذه المادة الكربونية أشرطة امتصاص الأشعة تحت الحمـــراء فـــي المنـــاطق بالقرب من $2\ 000\ cm^{-1}$ – $1000\ cm^{-1}$ – $1250\ cm^{-1}$.

الجرافيت Graphite

وهو صورة أخرى من صور الكربون ولا يظهر له أشرطة امتصاص واضحــــة فـــي منطقة الأشعة تحت الحمراء ولكن يظهر له أشرطة في طيف رامان Raman.

الكبريتيد Sulphides

يظهر لمعادن هذه المجموعة ذات الروابط التساهمية أشرطة امتصــــاص قويـــة فـــي منطقة الأشعة تحت الحمراء عند ترددات أقل من $450cm^{-1}$ ولأن هذه المجموعة لها أشـــكال تركيبية متعددة للمركب الواحد، وكل شكل من هذه الأشكال يتميز بطيف امتصاص يختلف عن طيف امتصاص الأشكال الأخرى فإن هذا يساعد على تمييزهــا بســهوله. فمثـــلا البـــايرايت [cubic]pyrite FeS_2 يمكـــن تميـــيز امتصاصـــه مـــن طيـــف امتصــــاص المـــاركزايت [Orthorhombic].

الأكاسيد والأكاسيد المائية Oxides and Hydroxides

يظهر للأكاسيد أشرطة امتصاص فقط في المنطقة الوسطى عند الترددات أقـــل مـــن $800\ cm^{-1}$ وفى المنطقة البعيدة (Far IR)، بسبب تردد ذبذبة الـM-O، وذبذبة الشبكة.
يظهر في طيف الكوراندوم($\alpha-AL_2O_3$) Corundum أربعة أشرطة امتصاص في المنطقة من $560\ cm^{-1}$ الي $790\ cm^{-1}$ تعطي شريطا واحدا عريضا بالإضافـــة إلـــي بعـــض أشرطة امتصاص ضعيفة عند الترددات $375\ cm^{-1}$ و$450\ cm^{-1}$ و$490\ cm^{-1}$ و$520\ cm^{-1}$.
بينما يظهر في طيف ($\gamma-AL_2O_3$) γ-Alumna كذلك شريط عريض جدا يتكون من مزدوج عريض عند $750\ cm^{-1}$ و$825\ cm^{-1}$ وأخر عند $580\ cm^{-1}$ و $660\ cm^{-1}$ وأكاسيد الحديد مثل الهيماتيت (Fe_2O_3) Hematite تمتص عند الـــترددات $560cm^{-1}$ و$530cm^{-1}$ و$470cm^{-1}$ و$310\ cm^{-1}$ بينما المـــاجنيتيت(Fe_2O_4) Magnetite يمتـــص عـــند الـــترددات $575cm^{-1}$

و cm^{-1} 410. يمتص $Ca(OH)_2$ عند الترددات $3640\ cm^{-1}$ و $1600\ cm^{-1}$ و $1430\ cm^{-1}$ و $870\ cm^{-1}$ و $650\ cm^{-1}$.

الكربونات Carbonate Minerals

تنشأ أشرطة الامتصاص الأساسية في أطياف معادن الكربونات نتيجة للذبذبات الأساسية الداخلية لأيونات الكربونات. وعادة تظهر هذه الأشرطة بعد $600\ cm^{-1}$ علاوة على الشريط التابع لذبذبة الشبكة ويظهر عند ترددات أقل من $300\ cm^{-1}$.

الأشرطة الثلاثة الأساسية المميزة للكربونات هي:

ذبذبة المد اللا تماثلية CO_3 تظهر في المدى $1410\ cm^{-1}$ الي $1450\ cm^{-1}$.

ذبذبة التواء خارج المستوى CO_3 تظهر في المدى من $850\ cm^{-1}$ الي $880\ cm^{-1}$.

ذبذبة التواء في المستوى CO_3 تظهر في المدى من $680\ cm^{-1}$ الي $720\ cm^{-1}$.

معادن الفوسفات والكبريتات Phosphate and Sulfate Minerals

تعطى أيونات الفوسفات أربعة ترددات تذبذبية حول $980\ cm^{-1}$ و $1082\ cm^{-1}$ و $515\ cm^{-1}$ و $363\ cm^{-1}$ وقد وجد أن أيونات PO_4^{3-} يظهر لها شريط امتصاص في المنطقة من $1100\ cm^{-1}$ الي $1000 cm^{-1}$.

يظهر لأيونات الكبريتات شريط إمتصاص قوى في المدى من $1080\ cm^{-1}$ الي $1130\ cm^{-1}$ وشريط امتصاص ضعيف في المدى من $610\ cm^{-1}$ الي $680\ cm^{-1}$.

معادن السيليكات Silicate Minerals

تمتص معظم معادن السليكات رباعية الأوجه Tetra hedra في المنطقة من $800\ cm^{-1}$ الي $1200\ cm^{-1}$ نتيجة لذبذبات المد للرابطة Si-O. وقد وجد أن ذبذبة المد لأشرطة Si-O تقل كلما قلت النسبة Si /O مول، كما يقل التردد أيضا كلما قلت كمية

SiO_2 في تركيب السيليكات، والنقص في تردد ذبذبة Si-O والذي يعنى نقص الطاقـــة يــدل كذلك على نقص درجة بلمرة السيليكات رباعيـــة الأوجــه. و إحــلال الأيونـــات الموجبــة Cations في مركبات السليكات يقلل من تردد ذبذبة Si-O.

أمثلة

Examples

مثال 1 :

ضوء فوق بنفسجي طوله الموجي 300 nm أوجد:

أ- التردد المقابل لطول الموجة.

ب- كمية الطاقة التي يمتصها جزيء واحد عندما يسقط عليه هذا الضوء.

ج- كمية الطاقة التي يمتصها مول واحد من المادة.

الحل :

أ- لحساب التردد نستخدم العلاقة $\upsilon = \frac{c}{\lambda}$

$$\upsilon = \frac{3 \times 10^{8} m/s}{300 \times 10^{-9} m} = 10^{15}\ s^{-1}\ [Hertz]$$

ب- لحساب الطاقة التي يمتصها جزيء واحد نستخدم العلاقة:

$$E = h\upsilon = 6.6 \times 10^{-34}\ Js \times 10^{15}\ s^{-1}$$

$$= 6.6 \times 10^{-19}\ J$$

ج- لحساب الطاقة التي يمتصها مول واحد من المادة، نضرب القيمة السابقة في عدد أفوجادرو N_A:

$$N_A = 6.02 \times 10^{23}\ Mol^{-1}$$

والطاقة التى يمتصها واحد مول تساوى :

$$39.7\ JMol^{-1} \times 10^{4} = 4\times10^{5}\ Jmol^{-1} = 400\ KJMol^{-1}$$

مثال 2 :

يمتص كلوريد الهيدروجين HCl الأشـــعة تحـــت الحمراء عند الـــتردد $2881\ cm^{-1}$

إحسب:

أ- طول الموجة لهذه الأشعة.

ب- تردد هذه الأشعة بوحدات Cps.

ج- التغير في الطاقة المصاحبة لهذا الإمتصاص.

الحل :

أ-

$$\lambda = \frac{1}{\upsilon'} = \frac{1}{2881\ cm^{-1}} = 3.471 \times 10^{-4}\ cm$$

$$= 3.471\ \mu m$$

ب-

$$\lambda\upsilon = c$$

$$\therefore \upsilon = \frac{c}{\lambda}$$

$$\upsilon = \frac{3\times10^{8}\ m}{3.471\times10^{-6}\ m} = 8.637 \times 103\ Hz$$

ج-

$$\Delta E = h\upsilon$$

$$= 6.626 \times 10^{-34} Js \times 8.637 \times 10^{3}\ Hz = 5.723 \times 10^{-20}\ J$$

مثال 3 :

إذا كانت قيمة ثابت القوة في HCl تساوي نفس القيمة في حالة HBr وكانت كتـــل الذرات هي H = 1 ، Cl = 35.5، Br = 80 فأي الجزيئين يكون تردد ذبذبته أعلى من تردد ذبذبة الآخر؟

الحل :

بما أن

$$\upsilon = \frac{1}{2\Pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}}\ \text{Hz}$$

و

$$\upsilon' = \frac{1}{2\Pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu}}\ \text{cm}^{-1}$$

وحيث أن ثابت القوة له نفس القيمة في الجزيئين فإن التردد يعتمد على الكتلة المختزلة μ

والتي تعطى من المعادلة : $\mu = \frac{m_H\, m_X}{m_H + m_X}$

وكلما زادت هذه القيمة قل التردد ويترتب على ذلك أن تردد HCl يكون أكبر من تردد HBr.

مثال 4 :

يظهر تردد ذبذبة المد C-H للكلوروفورم عند $3000\ \text{cm}^{-1}$، احسب تردد ذبذبة المـــد C-D عند إحلال الديوتيريم محل الهيدروجين في الكلوروفورم.

الحل :

بما أن

$$\upsilon' = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu}}\ \text{cm}^{-1}$$

وحيث أن قيمة ثابت القوة واحدة في الحالتين فإن التردد يعتمد فقط على الكتلـــة المختزلـــة μ والتي تعطى من المعادلة :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

في حالة C-H تكون قيمة μ

$$\mu = \frac{12 \times 1}{12 + 1} = 0.92$$

وفي حالة C-D تكون قيمة μ

$$\mu = \frac{12 \times 2}{12 + 2} = 1.71$$

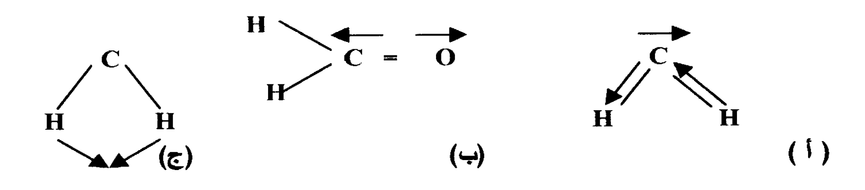
$$\therefore \frac{\upsilon'_{C-D}}{\upsilon'_{C-H}} = \frac{\sqrt{0.92}}{\sqrt{1.71}} = 0.73$$

فإذا كان تردد ذبذبة المد C-H في الكلوروفورم $3000\ cm^{-1}$ يكون تردد ذبذبة مد C-D هو:

$$3000 \times 0.73 = 2190\ cm^{-1}$$

مثال 5:

بين ذبذبة المد وذبذبة الإنحناء من بين الذبذبات التالية:

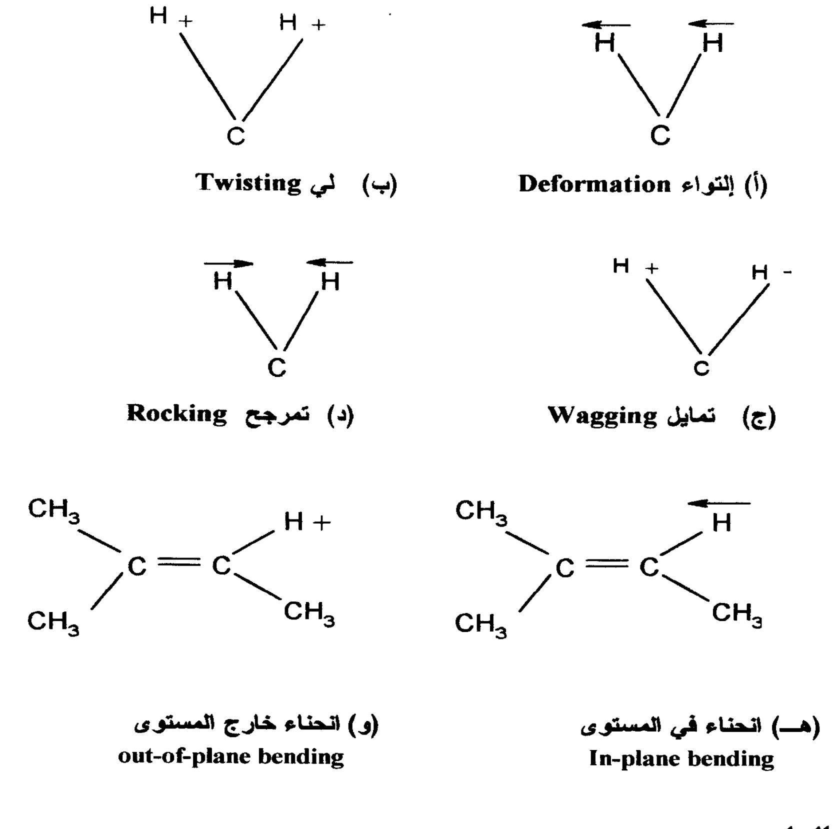


الحل :

أ – ذبذبة مد ب – ذبذبة مد ج– ذبذبة إنحناء

مثال 6 :

في الأشكال التالية بعض التصنيفات المكتوبة على الذبذبات غير صحيحة، إذكر التصنيفات غير الصحيحة علماً بأن + تدل على الحركة الي أعلى مستوى الصفحة و – تدل على الحركة الي أسفل مستوى الصفحة.



الحل :

الخطأ (أ) و (د) والتصحيح تبديل التصنيف بينهما وكذلك ب ، ح

مثال 7 :

هل يمكن أن تمتص الذبذبات التالية الأشعة تحت الحمراء؟

(ج) (ب) (أ)

الحل :

في (أ) يوجد تغير في عزم ثنائي القطب

وفي (ب) ثنائي قطب الرابطة متزن
ولايوجـد عـزم ثنـائي قطـب

وفي (ج) ثنائي قطب الرابطة متزن
ولايوجـد عـزم ثنـائي قطـب

لذلك (أ) نشطة للأشعة تحت الحمراء أي تمتصها ولكن الذبذبات في (ب) و(ج) لاتمتص الأشعة تحت الحمراء.

مثال 8 :

في الشكل تشكيلان للألكينات (Isomeric alkenes)، بين في أيهما يكـون شـريط امتصاص المد C = C أقوى من نظيره في التشكيل الآخر؟.

CH_3 C C H / CH_3 H (ب)

CH_3 C C H / H CH_3 (أ)

الحل :

في التشكيل (أ) التأثيرات التحريضية لمجموعات الميثيل متوازنة تماماً لأن (أ) له مركز تماثل. وفى الحقيقة ذبذبة المد C = C فى (أ) لاتمتص الأشعة تحت الحمراء ويقال عنها أنها غير نشطة للأشعة تحت الحمراء (Infrared inactive).

مثال 9 :

هل ذبذبات الإنحناء المبينة في الأشكال التالية تمتص الأشعة تحت الحمراء؟.

H—C≡C—H (أ)

O=S=O (ب)

H—C≡C—H (ج)

الحل :

أ – شكل هذا الجزيء بعد ذبذبة الإنحناء سيكون H\C≡C\H

ولا يوجد ثنائي قطب قبل التغيير، وبعد التغيير تظل ثنائيات الأقطاب متوازنة وبذلك لايمتص هذا الجزيء الأشعة تحت الحمراء.

ب- هذه الذبذبة تمتص الأشعة تحت الحمراء لأنها تشبه ذبذبة انحناء CO_2.

ج- الشكل بعد ذبذبة الإنحناء يكون H\C≡C/H ويوجد هنا ثنائي قطب لم يكن موجوداً قبل التغيير وعلى ذلك يوجد تغيير في عزم ثنائي القطب وينشأ عن ذلك امتصاص الأشعة تحت الحمراء.

مثال 10 :

افترض أن لجزيء ما ثلاثة ذبذبات أساسية عند $2500cm^{-1}$ و $2000cm^{-1}$ و $800cm^{-1}$.

أ - أوجد أول ثلاث مضاعفات للذبذبات الأساسية Overtones.

ب - تراكبات الأشرطة على الصورة $(\upsilon_1 + \upsilon_2)$.

الحل:

أ- المضاعفات هي $1600\ cm^{-1}$ و $4000\ cm^{-1}$ و $5000\ cm^{-1}$.

ب- التراكبات هى $2800\ cm^{-1}$ و $3300\ cm^{-1}$ و $4500\ cm^{-1}$. وقد سبق أن أوضحنا أن المسافات بين مستويات الطاقة تقل كلما زاد العدد الكمي، لذلك يوجد المضاعف الأول عادة عند تردد أقل قليلاً عن ضعف تردد الذبذبة الأساسية.

مثال 11 :

يظهر لجزيء أشرطة امتصاص أساسية قوية عند الترددات التالية:-

أ - ذبذبة إنحناء عند $730\ cm^{-1}$.

ب- ذبذبة مد C-C عند $1400\ cm^{-1}$.

ج- ذبذبة مد C-H عند $2950\ cm^{-1}$.

أكتب ترددات الأشرطة الممكن وجودها من تراكب الذبذبات أو المضاعفات الأولى لها.

الحل :

توجد المضاعفات عند ضعف التردد الأساسي أي عند $1460cm^{-1}$ و $2800cm^{-1}$ و $5900cm^{-1}$. أما التراكيبات فتظهر عند؛

$$730 + 1400 = 2130\ cm^{-1}$$
$$730 + 2950 = 3680\ cm^{-1}$$
$$1400 + 2950 = 4350\ cm\text{-}1$$

مثال 12 :

رابع كلوريد الكربون له أربع ذبذبات أساسية يظهر ثلاثة منها عند $217\ cm^{-1}$ و $459\ cm^{-1}$ و $313\ cm^{-1}$، ويتوقع وجود الذبذبة الرابعة في المنطقة من $700cm^{-1}$ الى $800\ cm^{-1}$، ويظهر في طيف هذه المادة مزدوج متساوي الشدة عند $791cm^{-1}$ و $762cm^{-1}$. كيف تفسر ظهور خمسة ذبذبات أساسية لهذا المركب؟.

الحل :

يمكن ظهور شريط ناتج عن تراكب ذبذبتين $313 + 459 = 772\ cm^{-1}$. وبسبب رنين فيرمي بين الذبذبة الأساسية الرابعة المتوقعة وهذه الذبذبة يظهر الشريط الخامس. يلاحظ في هذه الحالات أنه من الصعب تحديد أى شريط من المزدوج هو الأساسي وأيهما هو المضاعف أو المتراكب.

مثال 13 :

احسب عدد الذبذبات الأساسية للجزيئات التالية:

أ - ميثان (CH_4)

ب- ايثين ($HC = CH$)

الحل :

أولاً : لابد من تحديد هل الجزيء خطي أو غير خطي.

ثانياً : نبدأ في حساب عدد الذرات ثم تطبيق الصيغ المعروفة الآتية:

في حالة الجزيء الخطي عدد درجات الحرية تعطى بالمعادلة $3\times N-5$، وفي حالة الجزيء غير الخطي عدد درجات الحرية تعطى بالمعادلة $3\times N-6$.

وعلى هذا الأساس (أ) غير خطي وعنده خمسة ذرات وعدد ذبذباته الأساسية تساوي $3\times 5 - 6 = 9$. أما (ب) فهو خطي وعنده أربع ذرات وعدد ذبذباته الاساسية تساوي $3\times 4 - 5 = 7$.

مثال 14 :

إفترض وجود تردد ذبذبة المد C-H، إذكر أي التبديلات التالية تحدث تغيراً أكبر في هذا التردد؛ تبديل ذرة الهيدروجين بذرة ديوتيريوم أم تبديل ذرة الكربون بذرة كلور؟.

الحل :

تبديل ذرة الهيدروجين بالديوتيريوم.

مثال 15 :

توجد مجموعة الكربونيل في مدى واسع من الجزيئات العضوية ذات الخواص المتباينة كما يوضح الشكل.

الأميد	حمض الكربوكسيل	الكيتون	الدهايد
$R-C(=O)NH_2$	$R-C(=O)OH$	$R-C(=O)R$	$R-C(=O)H$

$R—C(=O)—O—C(=O)—R$ أنهايدريد

$R—C(=O)—OR$ الكربوكسيل

$R—C(=O)—Cl$ حمض الكلورايد

حدد المنطقة التي يمكن أن يظهر فيها شريط المد لإمتصاص C = O، وقارن هذه المنطقة بالمنطقة التي يظهر فيها شريط المد C = C وإذكر كذلك المجموعات التي يمكن أن يظهر لها أشرطة في هذه المنطقة.

الحل :

يظهر شريط تردد ذبذبة المد C = O في الفترة من $1620\ cm^{-1}$ الى $1800\ cm^{-1}$، وهذا المدى يكون دائماً أعلى من المدى الذي تظهر فية أشرطة تردد المد C=C.

ترددات المد للمجموعتين C = C و C = N وتردد الانحناء N - H يمكن أن يظهر لها أشرطة إمتصاص في المدى المذكور ولكن كل منهم يشغل مدى أضيق من C = O.

بالرغم من أن شريط تردد المد C = C يظهر في مدى ضيق مع C = O إلا أنه يمكن تمييز كل منهما بسهولة وذلك لأن شدة إمتصاص C = O تكون دائماً أقوى من شدة إمتصاص C = C، لماذا ؟.

تظهر أشرطة امتصاص C = O أقوى لأنها ذات قطبية أعلى من قطبية C = C بكثير مما يجعل التغير فى عزم ثنائي القطب للمجموعة C = O أكبر ويترتب على ذلك امتصاص أقوى حيث أن شدة الإمتصاص تزداد بزيادة التغير في عزم ثنائي القطب.

مثال 16 :

أ – رتب ترددات مجموعات الكربونيل الموضحة بالمثال السابق من التردد الأقل الى التردد الأعلى.

ب- إذكر الجزيء الذي يعطي أعلى تردد مد للمجموعة C = O والجزيء الذي يعطـــي أقــل تردد مد لنفس المجموعة في الجزيئات التالية:

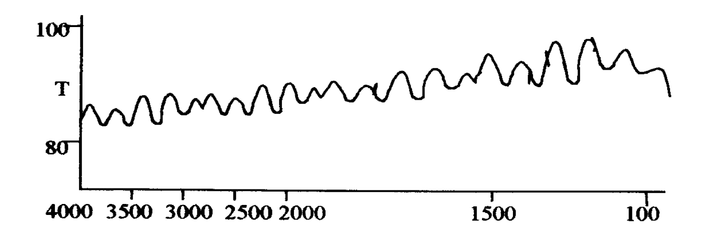
CH_3CONH_2 CH_3COCH_3 CH_3CHO
CH_3COCl $CH_3COOCOCH_3$

الحل :

أ - الأميد، الكيتونات، الألدهليد-الإستر، كلوريد الحمض-الأنهايدرايد
ب-الأعلى $CH_3COOCOCH_3$ الأقل CH_3CONH_2.

مثال 17 :

من نموذج التداخل الموضــح فــي الشــكل احســب ســمك الخليــة.



الحل :

1- نحسب عدد حلقات التداخل من القمة للقمة في الشكل ونفرض انها 10.
2- نفرض أن القمة الأولى عند التردد الموجي $3200\ cm^{-1}$ والأخيرة عنـد الـتردد الموجـي $1200\ cm^{-1}$.
إذن سمك الخلية يساوي

$$L=\frac{n}{2(\upsilon_2' - \upsilon_1')}=\frac{10}{2\times 2000}= 0.0025\ cm$$

مثال 18 :

تم تسجيل طيف الأشعة تحت الحمراء لفيلم من البولي أميد، الذي معـــامل انكســاره 1.5، بطريقة الإنعكاس الكلي الموهن، وكانت مــادة الوســط العــاكس KRS - 5 ومعــامل انكسارها 2.4. إذا سقط الشعاع على الوسط العاكس بزاوية 60° فما هو العمق الــذي ينفــذه الشعاع في العينة عند الأعداد الموجية التالية؟

أ- $1000\ cm^{-1}$ ب- $1500\ cm^{-1}$ ج- $3000\ cm^{-1}$

الحل :

ت- أولاً: نحول العدد الموجي الى طول موجي

$$\lambda = \frac{1}{1000} = 10^{-3}cm = 10^{-5}\ m$$

(أ)

$$dp = \frac{10^{-5}/1.5}{2\Pi\left[\sin 60 - \left(\frac{1.5}{2.4}\right)^2\right]^{0.5}} = 1.5\times10^{-6}m = 1.5\ \mu m$$

(ب)

$$d_P = 1\ \mu$$

(ج)

$$dp = 0.5\ \mu m$$

يلاحظ أن عمق النفاذ عند العدد الموجي الأقل أكبر من العمق عنــد العــدد الموجــي الأعلى.

مثال 19 :

هل شدة إمتصاص ذبذبة المد C-O تكون أقوى من شدة إمتصاص ذبذبة المــد C-C أم العكس ؟ لمـاذا؟.

الحل :

تعتمد شدة إمتصاص أي مجموعة علي مقدار التغير في عزم ثنـــائي القطـــب أثنـــاء الذبذبة. ومن المعروف أن هذا التغير في حالة C-O يكون أكبر منه فـــي حالـــة C-C. فـــي الحالة الأولى القطبية أعلى ويترتب على ذلك أن إمتصاص المـــــد C-O يكـــون أقـــوى مـــن إمتصاص المد C-C.

مثال 20 :

إذا كانت إمتصاصية (A) Absorbance محلول من Hexan-l-ol تركـــيزه 1.0% W/V هو 0.37 عند $3600\ cm^{-1}$. إحسب معامل الإمتصاص المولاري عند هذا التردد علمـــاً بأن سمك الخلية 1.0 mm.

الحل :

تركيز 1.0% W/V تعني واحد جرام ذائب في $1000\ cm^3$ ($10g\ dm^{-3}$) و الكتلة الجزيئية النسبية لـــ Hexan-l-ol ($C_6H_{13}OH$) = 92. وعلي ذلك التركيز يحسب كالتالي:

$$\frac{10}{92}\ mol\ dm^{-3} = 0.11\ mol\ dm^{-3}$$

من قانون بير $A = \varepsilon Cl$

$$\therefore \varepsilon = 0.37/0.11 \times 1 = 3.4\ m^2\ mol^{-1}$$

مثال 21 :

يظهر شريط امتصاص تابع لتردد ذبذبة المد C = O في مجموعة الكربونيـــــل بعـــد $1700\ cm^{-1}$، إستبعد أنواع الكربونيل التي لا يتبعها هذا الشريط من الأنواع التالية:

حمـــض الكربوكســـيل، إســـتر، حمـــض الكلورايـــد، الأميـــــــد، كيتـــــون غـــــير مشبع (سلســــلة مفتوحـــة)، ألديـــهايد.

الحل :

يستبعد الأميد والكيتون غير المشبع.

مثال 22 :

الجدول المبين يحتوي على سمك الخلية والنفاذية في المائة T%، اوجد قيمة شـــدة الأمتصاص (absorbance)، وإرسم العلاقة بينها وبين سمك العينة.

السـمك	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
النفاذيـــة T%	0	50	25	12.5	6.25	3.125
$T = \frac{I}{Io}$	$\frac{100}{100}$	$\frac{50}{100}$	$\frac{25}{100}$	$\frac{12.5}{100}$	$\frac{6.25}{100}$	$\frac{3.125}{100}$
$\frac{1}{T}$	1	2	4	8	16	32
A	0.0	0.301	0.602	0.903	1.204	1.515

الحل :

العلاقة خطية وتحقق قانون بير.

مثال 23 :

احسب ما يلـــي:

أ – قيمة الإمتصاصية A لسائل ينفذ 12% من الأشعة الساقطة عليه.

ب– النسبة المئوية للأشعة النافذة لمحلول قيمة A (absorbance) له 0.55.

ج– أوجد قيمة الامتصاصية (Absorbance) لسائل تركـيزه $0.0007\ mol\ dm^{-3}$ وسـمك الخلية 2cm ومعامل الإمتصاص المولاري $650\ dm^3\ mol^{-1}\ cm^{-1}$.

الحل :

$$A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_o}{I} = \varepsilon cl$$

$$A = \log \frac{100}{12} = \log 8.333 = 0.92$$

أ- $$\frac{\log 100}{I} = 0.55$$

ب- $$I = \frac{100}{3.548} = 28\ \%$$

ج- $$A = 650 \times 0.00070 \times 2 = 0.91$$

مثال 24 :

احسب التركيز بوحدات $mg\ dm^{-3}$ لمحلول كل من المركبين A, B والسمك يســـاوى 1 cm.

A	ε	Mr	المركب
0.10	1000	250	A
	100 000	250	B

الحل :

المركب A

$$A = \varepsilon cl \qquad \therefore C = \frac{A}{\varepsilon l}$$

$$C = \frac{0.1}{1000 \times 1} = 1 \times 10^{-4}\ mol\ dm^{-3}$$

$$\therefore C = 250 \times 10^{-4}\ g\ dm^{-3} = 25\ mg\ dm^{-3}$$

المركـــب B

$$C = \frac{0.1}{100000 \times 1} = 1\times10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$= 250 \times10^{-6} \text{ g dm}^{-3} = 25 \times 10^{-2} \text{ mg dm}^{-3}$$

من الواضح أنه كلما زاد معامل الإمتصاص المولاري قل التركيز.

مثال 25 :

السلفوكسيد R - SO - R تمتص مثل السلفون $R - SO_2 - R$ عند ترددات اقل مـــن $1400cm^{-1}$. علاوة على وجود فروق فى تردد المجوعتين توجد طريقة سهلة للتفريق بينـــهما فما هي؟.

الحل :

يظهر لمجموعة السلفون شريطان قويان تابعان لذبذبتي المد التمـــاثلي واللاتمـــاثلي S = O كما فى الشكل التالي:

ذبذبة اللاتماثل — ذبذبة تماثل

وتكون الترددات عند $1160 - 1120\ cm^{-1}$ و $1350 - 1300\ cm^{-1}$.

مثال 26 :

يظهر لمجموعة كلوريد الســـلفونيل $RSO_2\ Cl$ امتصـــاص فـــى المنطقتيـــن (أ) أو المنطقتين (ب) التاليتين:

أ- $1100 - 1050\ cm^{-1}$ و $1300 - 1250\ cm^{-1}$

ب- $1210 - 1180\ cm^{-1}$ و $1410 - 1380\ cm^{-1}$

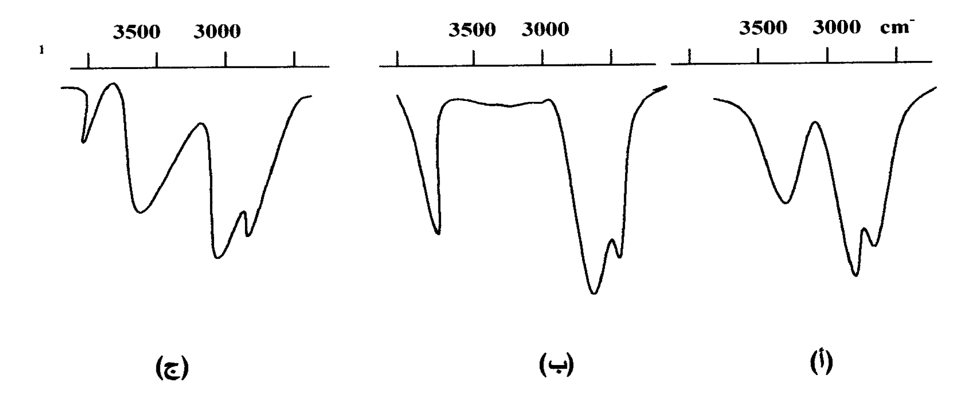
إذكر المنطقتين اللتين يظهر فيهما هذا الإمتصاص.

الحل :

هذا الإمتصاص يظهر في المنطقتين (ب) لأن وجود ذرة الكلور تزيد من تردد $S = O$ نتيجة لجذب الإلكترونات.

مثال 27 :

سجلت الأطياف -الموضحة بالشكل التالي- لمركب ما بتركيزات مختلفة في رابع كلوريد الكربون. وضح الطيف المسجل لأعلى تركيز والمسجل لأقل تركيز.



(أ) (ب) (ج)

الحل :

الطيف الموضح بالشكل (ج) هو الأعلى تركيز و الطيف الموضح بالشكل (ب)هو الأقل تركيز.

مثال 28 :

الأطياف الموضحة بالاشكال التالية مسجلة لمركبات الفينول على صورة محلول في رابع كلوريد الكربون بتركيز مولارى واحد. "إذكر الطيف الذي يتبع المركب الأول".

(2)

(1)

(ب)

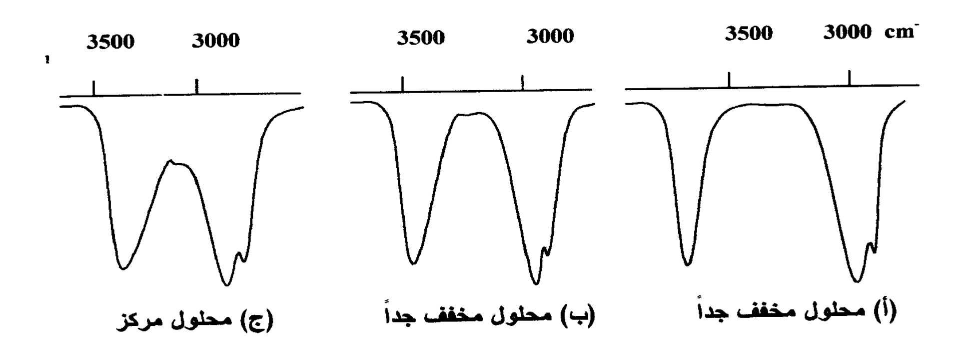
(أ)

الحل :

الطيف الأول (أ) يتبع المركب الأول حيث أن وجود المجموعات الضخمة في مركب 2 يمنع هيدروجين مجموعة الكربوكسيل من الإقتراب من أكسجين مجموعة هيدروكسيل في جزئ آخر، وهذا يجعل OH مجموعة حرة.

مثال 29 :

أي من الأطياف التالية يعطى أوضح دليل علـــى وجـــود رابطـــة هيدروجينيـــة فـــي الجزيء؟.

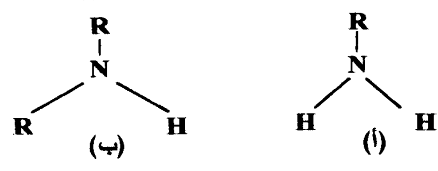


الحل :

الطيف في الشكل (ب) لأن الإمتصاص عند تردد منخفض في محلول مخفف يدل علـــى أن الرابطة الهيدروجينية لا تعتمد على التركيز وهذا ما يمـــيز الـــترابط الـــهيدروجينى فـــي الجزيء.

مثال 30 :

كيف تفرق بين ذبذبة المد N - H في الأمين الأولى (أ) والأمين الثانوى (ب)؟.

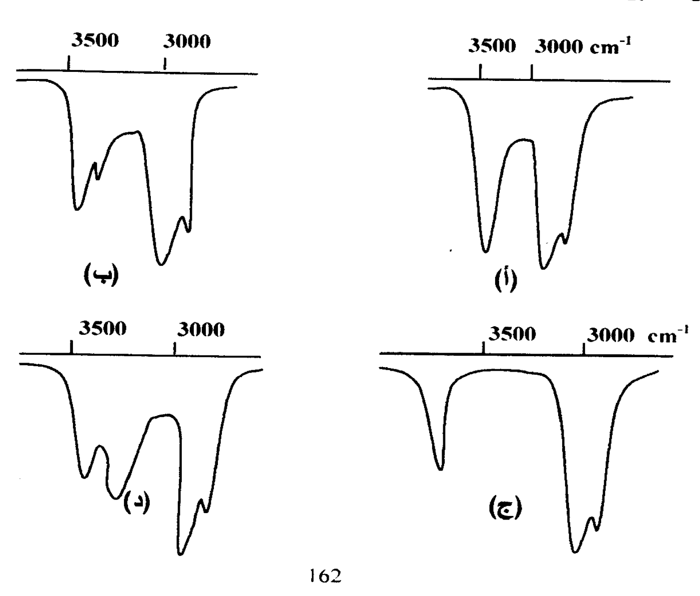


الحـــل :

يظهر لامتصاص ذبذبة المد N - H في الأمين الأولى مزدوج من الأشرطة أحدهمـــا للتذبذب التماثلي والآخر للتذبذب اللاتماثلي والفرق بين ترداداتهما حوالي $100\ cm^{-1}$، ولايعتمد على التركيز. ولكن امتصاص هذه المجموعة فى حالة الأمين الثانوي يعطى شـــريطاً واحـــداً بالرغم أنه يمكن أن ينشأ عن الترابط الهيدروجيني شريط آخر مما يعطى نفس الشكل كما فـــي حالة الأميد الأولى ولكن يمكن التغلب على ذلك بتخفيف التركيز ليختفي الشريط النـــاتج عـــن الترابط الهيدروجيني.

مثال 31 :

ذبذبة المد N - H الحرة وأيضاً ذات الترابط الهيدروجيني تظهر في منطقـــة ذبذبـــة المد O- H ذات الترابط الهيدروجيني ولكن من المعروف أن شـــريط امتصـــاص المجموعـــة الأولى يظهر دائماً أقل إتساعاً من شريط مجموعة O-H. آي مـــن الأطيـــاف التاليـــة يتبـــع إمتصاص الأمين؟.



الحل :

الطيف (ب) وذلك لأن أشرطة إمتصاص الطيف (د) و (أ) عريضة جـــداً ومـــن ثـــم لايمكن إعتبارها تابعة لإمتصاص N – H، أما في حالة الطيف (ج) تظهر الأشـــرطة خـــارج منطقة إمتصاص N - H ولكنه يميز امتصاص مجموعة OH الحرة، الطيف (د) يميز مركـب هيدروكسيل يحتوى على مجموعات هيدروكسيل بعضها مرتبطة وبعضها حر.

مثال 32 :

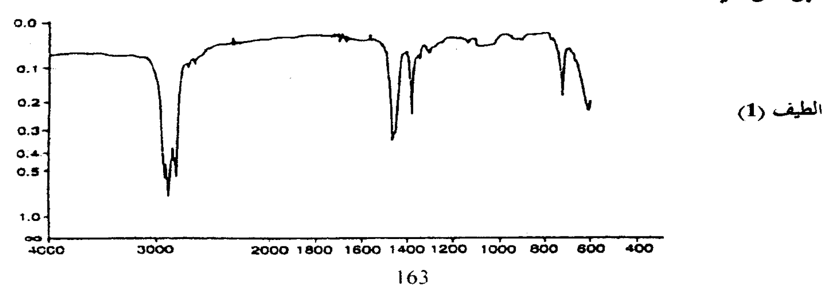
كيف يمكنك تحديد ما إذا كانت ذرة الأكسجين في المركب $C_6H_{10}O$ تتبع مجموعـــة الهيدروكسيل أو الكربونيل أو الايثر؟.

الحل :

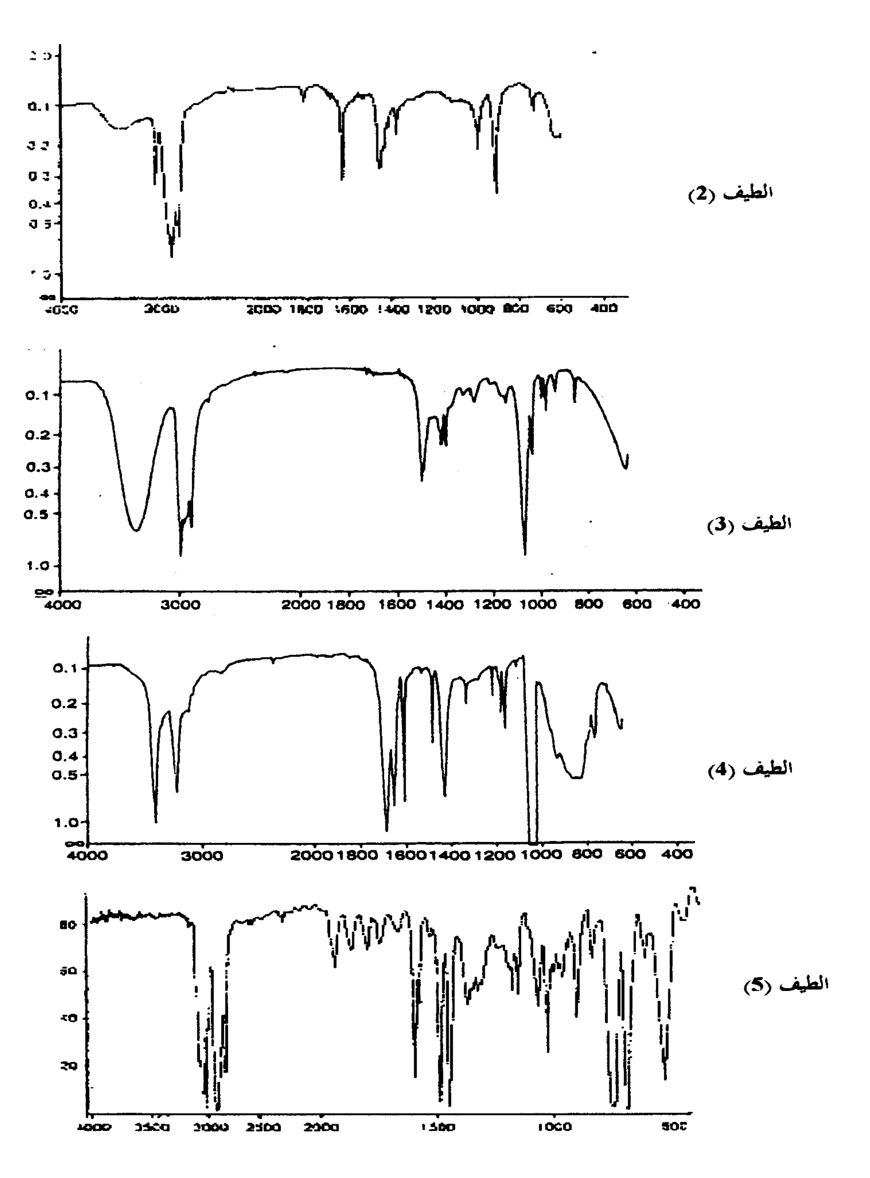
يعطى الكربونيل شريط امتصاص قوي في المنطقة من $1800\ cm^{-1}$ الي $1650\ cm^{-1}$ ويظهر لمجموعة الهيدروكسيل امتصاص قوي في المنطقة من $3650\ cm^{-1}$ الـي $3100cm^{-1}$ علاوة على امتصاص قوي في المنطقة من $1250\ cm^{-1}$ الي $1000\ cm^{-1}$ أما مجموعة الايثير فتعطى امتصاصاً قوياً في المنطقة من $1250\ cm^{-1}$ الي $1000\ cm^{-1}$.

مثال 33 :

كل طيف من الأطياف الموضحة في الشكل يميز مركب معين. إستنتج اســم المركــب المقابل لكل طيف.



الطيف (1)


الطيف (2)
الطيف (3)
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
1.0
4000
3000
2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400
الطيف (4)
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
1.0
4000
3000
2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400
الطيف (5)

الحل :

الطيف (1)

لاحظ أنه لا توجد أشرطة بعد $3000\ cm^{-1}$ وهذا يعني عدم وجود أى مركب غير مشبع (Unsaturation) . الشريط عند $1467\ cm^{-1}$ يتبع تردد ذبذبة الإنحناء للمجموعة CH_2 بينما الشريط عند $1378\ cm^{-1}$ يتبع تردد ذبذبة الإنحناء التماثلية للمجموعة CH_3. عدم وجود أشرطة إمتصاص في المنطقة من $1300\ cm^{-1}$ الى $750\ cm^{-1}$ دليل على وجود مركب ذي سلسلة مستقيمة، و وجود الشريط عند $782\ cm^{-1}$ دليل على وجود عدد أربعة أو أكثر من مجموعة CH_2 في السلسله. من ذلك نستنتج أن المركب سائل صيغته الكيميائية $C_{10}H_{22}$ وهو n- decane.

الطيف (2)

في هذا الطيف وجود عدم التشبع ثابت لوجود شريط المد اللاتماثلي القوى للمجموعة غير المشبعة $C = CH_2$ عند $3080\ cm^{-1}$. الشريط القوى عند $1643\ cm^{-1}$ يدل على وجود مجموعة $C = C$. والأشرطة عند $998\ cm^{-1}$ و $915\ cm^{-1}$ و $720\ cm^{-1}$ تابعة لتردد ذبذبة الإنحناء للمجموعة C-H. الشريط الضعيف عند $720\ cm^{-1}$ يدل على وجود أربعة مجموعات CH_2 على الأقل. ووجود ترددات تتبع تردد ذبذبات الإنحناء C-H يدلنا على أن الجزيء يحتوي على مجموعة $C=CH_2$-. الشريط عند $1460\ cm^{-1}$ يتبع تردد ذبذبة الإنحناء في المستوى للمجموعة $C=CH$. وتردد ذبذبة الإنحناء التماثلي CH_3 تظهر عند $1380\ cm^{-1}$.

واضح أن أشرطة تردد ذبذبة المد CH المشبعة تظهر قبل $3000\ cm^{-1}$، وحيث أنه لايوجد إمتصاص في المنطقة من $1100\ cm^{-1}$ الي $1200\ cm^{-1}$ فإن المركب يكون ذى سلسلة مستقيمة والتركيب الوحيد المتوقع لهذا المركب هو؛

oct –1- ene $H_3C\ (CH_2)_5 - CH = CH_2$

وصيغته $C_8\ H_{16}$

الطيف (3)

لايوجد إمتصاص في مجموعة C-H بعد $3000\ cm^{-1}$ وهذا يدل على وجود جزيء مشبع. وجود شريط عريض بين $3200\ cm^{-1}$ و $3700\ cm^{-1}$ يدل على وجود كحول أو فينول.

لايوجد إمتصاص عند $720\ cm^{-1}$، ويستدل من ذلك على أن المركب لابد أن يكون متفرع. وجود الشريط المزدوج عند $1386\ cm^{-1}$ و $1375\ cm^{-1}$ دليل علـــى وجـــود مجموعـــة أيزوبروبيـــل (Isopropyl group)، والشريط القوى عند $1040\ cm^{-1}$ ناتج عن إمتصــــاص ذبذبـــة المـــد C-O. والتركيب الوحيد المتوقع لهذا المركب هو؛

2- methyl propan –1 ol, $(CH_3)_2\ CH\ CH_2\ OH$

الطيف (4)

وجود إمتصاص قوي مزدوج عند الترددات $3380\ cm^{-1}$ و $3180\ cm^{-1}$ يستدل منـــه على وجود مجموعة NH_2. ويوجد أيضاً إمتصاص تابع لذبذبة المد لمجموعـــة C = O عنـــد $1665\ cm^{-1}$، وهذا يعطي دليلاً واضحاً على وجود أميد أولي (Primary Amide) وإحتـــواء المركب أيضاً على حلقة البنزين. وذلك يؤكد أن الجزيء هو البنزاميد (Benzamide).

الطيف (5)

واضح أنه لا يوجد أشرطة إمتصاص للمجموعتين CH_2 و CH_3 في المنطقة مـــن $1300\ cm^{-1}$الي $1500\ cm^{-1}$ دليل على عدم وجـــود مجموعـــات ألكـــايل (ALKYL) فـــي الجزيء، علما بأنه توجد أشرطة قبل وبعد $3000\ cm^{-1}$ مما يدل على أن الجزيء يحتوي على مجموعات C-H عطرية وأليفاتية (Aromatic (and Aliphatic. شريط ذبذبة المد C-H للبنزين تظهر عند $3000\ cm^{-1}$ و $3100\ cm^{-1}$، وأشرطة مضاعفات وتراكيات الترددات تظهر عند $1650\ cm^{-1}$ و $2000\ cm^{-1}$ ، وتظـــهر أشـــرطة ذبذبـــة المـــد الحلقـــي (C=C) عنـــد $1550\ cm^{-1}$ و $1600\ cm^{-1}$ والمد الحلقى عند$1450\ cm^{-1}$ و$1500\ cm^{-1}$. ويظهر شـــريط ذبذبة الإنحناء داخل المستوى C-H عنـــد $1000\ cm^{-1}$ و$1300\ cm^{-1}$ وخـــارج المســـتوى عند$600\ cm^{-1}$ و$900\ cm^{-1}$. الشريطان عند $700\ cm^{-1}$ و $780\ cm^{-1}$ يدلان علـــى وجـــود حلقة أحادية الإحلال. يوجد أيضاً شريط لذبذبة المـــد C=C عنـــد $1639\ cm^{-1}$ وشـــريطان تذبذب المد خارج المستوى عند $998\ cm^{-1}$ و$915\ cm^{-1}$. المركب هو البلمر البولي أستيرين.

مثال34 :

إنبعث عن بروميد الهيدروجين (Hbr) سلسلة من الخطوط في منطقة الأشعة تحـــت الحمراء البعيدة وكانت المسافة الفاصلة بين الخطوط تســـاوى $16.94\ cm^{-1}$. أحســـب عـــزم

القصور الذاتي للجزيء علماً بأن الأوزان الذرية لكل من H و Br هي 1.0 و 79.92 علـــى التوالي.

الحل :

$$\Delta\varepsilon = 2B$$

$$16.94 = 2B$$

$$\therefore\ B = 8.47\ cm^{-1}$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} = \frac{6.626\times10^{-27}}{8(3.14)^2\times3.10^{10}\times I} = 8.47$$

$$\therefore\ I = 3.3059\ 10^{-37}\ gm.\ cm^2$$

مثال 35 :

يمتص أول أكسيد الكربون الطاقة في منطقة الموجات الميكرونية عند التردد 1.153 × 10^5 MHz وينشأ هذا الامتصاص عن الانتقال بين مستويات الطاقـــة J = 0 ، J = 1. أحسب المسافة البينية υ' وعزم القصور الذاتي لـــCO.

الحل:

$$\upsilon' = \frac{\upsilon}{C}$$

$$= \frac{1.153\times10^5\times10\times10^6}{3\times10^{10}} = 3.84\ cm^{-1}$$

ونعلم أن

$$\Delta\varepsilon = 2B$$

$$\therefore\ B = 1.92\ cm^{-1}$$

وحيث أن

$$I = \frac{h}{8\pi^2 BC}$$

$$\therefore \quad I = \frac{6.626 \times 10^{-27} (\text{erg sec})}{8(3.14)^2 \times 1.92 (\text{cm}^{-1}) \times 3 \times 10^{10} (\text{cm/sec})}$$

$$= 1.45 \times 10^{-35} \quad \text{gm . cm}^2$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{(12)(16)}{(12+16)(6.022 \times 10^{23} \text{gm})}$$

$$= 1.138 \times 10^{-22} \text{ gm}$$

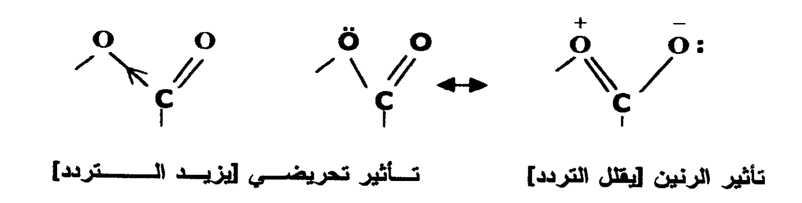
$$I = \mu r^2$$

$$= 1.45 \times 10^{-35} = 1.138 \times 10^{-22} \upsilon^2$$

$$\therefore r = 0.3569 \times 10^{-7} \text{ cm}$$

مثال 36 :

عندما ترتبط مجموعة الكربونيل بذرة أكسجين يوجد تأثيران كل منها عكس الآخر يؤثران على مجموعة الكربونيل.



تأثير الرنين [يقلل التردد]　　　　تأثير تحريضي [يزيد التردد]

يمتص حمض الكربوكسيل الأليفاتي المشبع بالقرب من $1760\ cm^{-1}$. بالمقارنة بالكيتون الأليفاتي المشبع، حدد أي التأثيرين السابقين يتغلب في حمض الكربوكسيل؟.

الحل :

التأثير التحريضي، جذب الإلكترون من مجموعة الكربونيل، يزيد من رتبة الرابطـــة وعلى ذلك يزيد تردد هذه المجموعة.

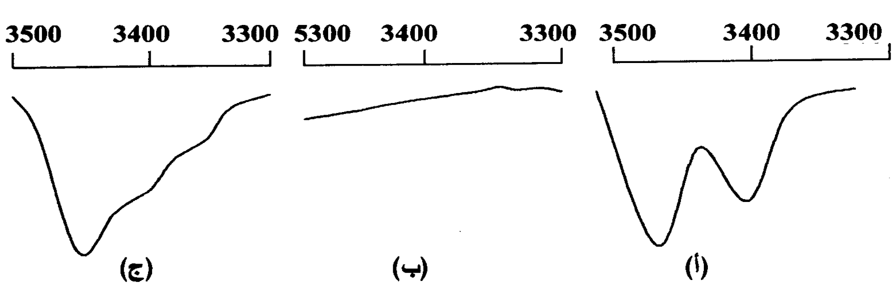
مثـــال 37 :

يمكن التفريق بين الأميدات الأولية والثانوية والثالوثية باستخدام محاليل مخففة فـــي مذيبات غير قطبية وذلك بفحص منطقة الترددات العالية من أطياف إمتصاصها. رتب المركبات التالية حسب أجزاء الطيف المقابلة لها.

$CH_3-C(=O)-N(CH_3)_2$ (1)

$(CH_3)_2CH-C(=O)-NH_2$ (2)

$CH_3CH_2-C(=O)-NHCH_3$ (3)



الحـــل :

الجزء (ج) يقابل المركب (3) و الجزء (ب) يقابل المركـــب (1) والجـــزء (أ) يقـــابل المركب الثاني.

مثـــال 38 :

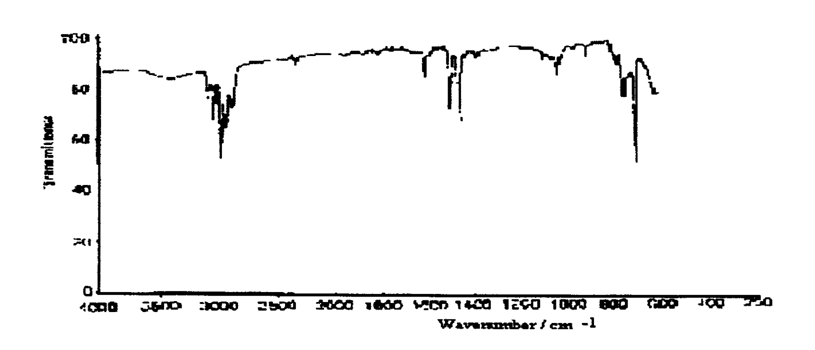
رتب الأطياف الموضحة في الشكل حسب إحتوائها على الآتي:

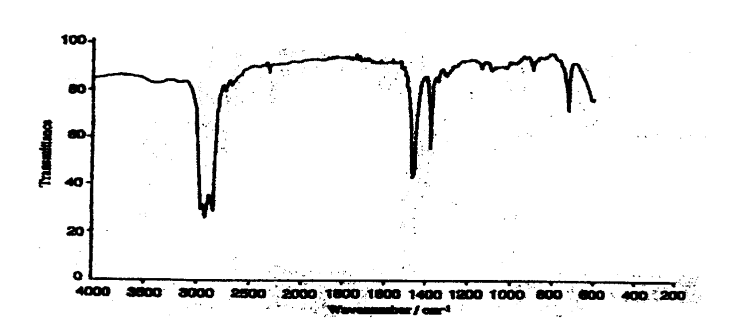
أ - رابطة C - H أليفاتية فقط.

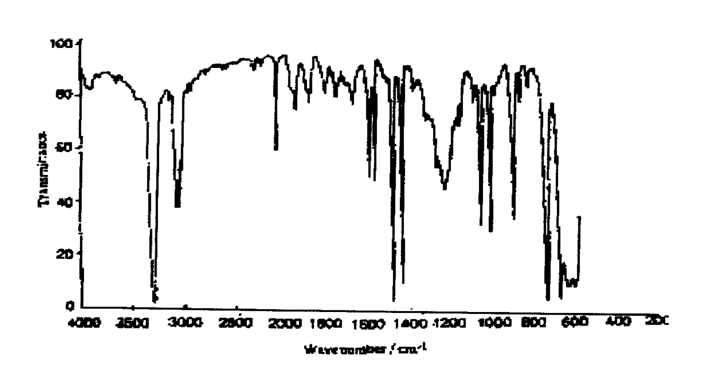
ب- روابط C - H أليفاتية وعطرية.

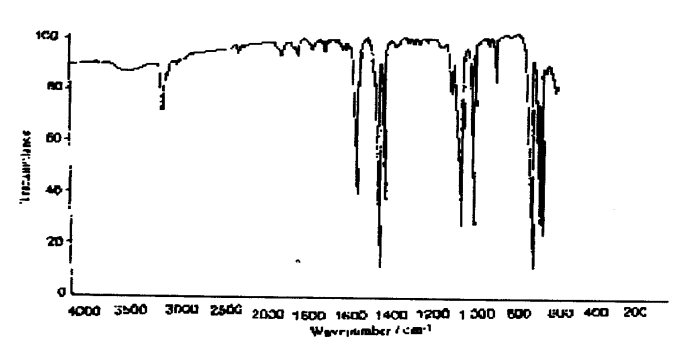
ج- مركب ألكين Alkene أو عطري.

د- مركب ألكاين Alkyne.









الحل :

الطيف (1)، يظهر في هذا الطيف سلسلة من أشرطة إمتصاص ذبذبة المـــد C-H قبل وبعد $3000\ cm^{-1}$. معنى ذلك أن هذا المركب يحتـــوي علـى روابـط C-H الأليفاتيـة والعطرية.

الطيف (2) لايظهر في هذا الطيف أشرطة إمتصاص بعـد $3000\ cm^{-1}$ دليـل علـى إحتوائه على روابط C-H الأليفاتية فقط.

الطيف (3) يظهر في هذا الطيف أشرطة إمتصاص لذبذبة المد C-H العطرية في المنطقة من $3000\ cm^{-1}$ إلى $3100\ cm^{-1}$. ويظهر أيضاً شريط إمتصاص قوي عند $3300\ cm^{-1}$ دليل وجود تردد ذبذبة المد C-H للألكاين.

الطيف (4) لايظهر أشرطة إمتصاص قبل $3000\ cm^{-1}$ وهذا ينفي وجود رابطة أليفاتيه فهذا المركب إما أن يكون عطري ولا يحتوى على مركب أليفاتي أو يكون مركب الكيني بسيط.

مثال 39 :

في أي مركبات الأميد التالية تعتمد ذبذبة المد لمجموعة الكربونيل عند قياسها في محلول على تركيز المحلول؟

(1) $C_6H_5C(=O)NH_2$

(2) $C_6H_5C(=O)N(C_6H_{11})$

(3) $CH_3C(=O)N(CH_3)_2$

(4) $CH_3-C(=O)-NH-CH_2CH_3$

الحل :

كل من المركبين (1) و (4) يحتوي على ذرة هيدروجين متصلة بذرة نيتروجين ومن ثم من الممكن أن تشارك في رابطة هيدروجينية.

مثال 40 :

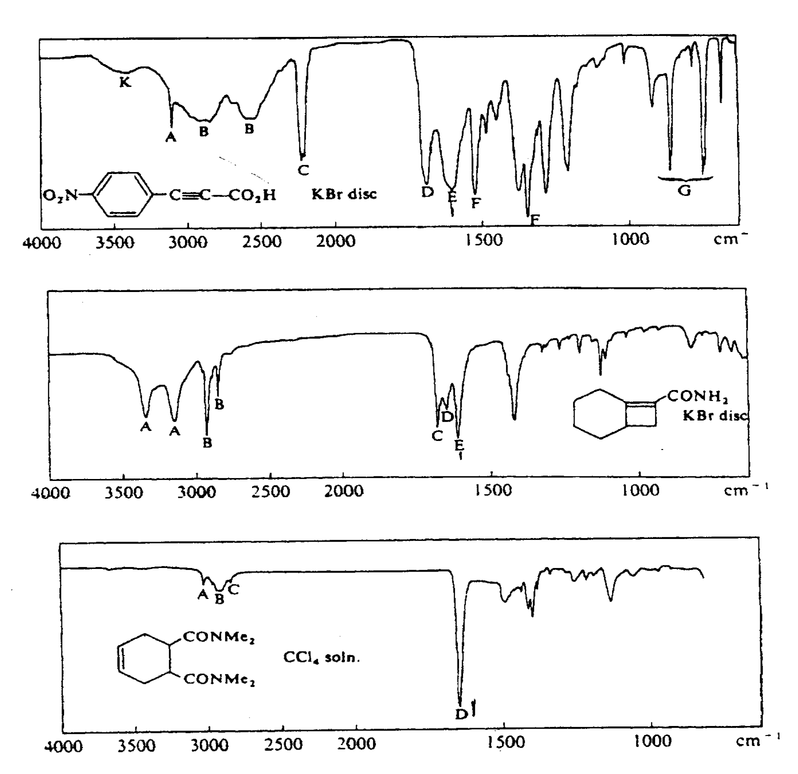
ما هي مادة الأقراص [النوافذ] التي يجب إستخدامها في خلية السوائل لقياس محلول مائي رقمه الهيدروجين PH = 7؟.

الحل :

نعلم أن جميع المواد التي ذكرناها من قبل تذوب في الماء وعلى أي حـــال المادتـــان التي يمكن استخدامها في حالة السوائل المائية هما $Ca\ F_2$ أو $Ba\ F_2$، ولكن يجب أن لا تأخذ PH قيماً عالية ولابد أن تظل قيمتها حول 7.

مثال 41 :

إذكر نوع المجموعة الوظيفية التي تمتص الأشعة تحت الحمراء عند ترددات الأشرطة المبينة على الأطياف في الأشكال التالية.



الحل :

الطيف الأول:

التصنيف	υ' cm^{-1}	الحرف
مد C-H (Aryl)	3100	A
مد O-H (رابطة هيدروجينية لحمض الكربوكسيل)	2400-3200	B
مد C (مقترنة)	2225	C
مد $-CO_2H$ (مقترنة)	1690	D
حلقة بنزين	1605	E
مجموعة NO_2 (مقترنة)	1520, 1350	F
مجموعة NO_3 من الصعب التأكد من القضيب الملائم لكثرة عدد الأشرطة ولكن هذه الأشرطة تتبع البنزين متعدد الاحلال	950-650	G

الطيف الثاني

التصنيف	υ' cm^{-1}	الحرف
مد N-H زوج أشرطة للأميد NH-	3340, 3140	A
مد C-H (مشبع)	2840, 2930	B
مد C=O (أميد)	1680	C
أميد II	1650	D
مد C=C (مقترن وحادث له إنفصال)	1610	E

يلاحظ هنا أن هذا الطيف يظهر زوج الأشرطة التابع لمجموعة NH_2 وكذلك زوج من الأشرطة في منطقة C=O تابع للأميد الأولى في الحالة الصلبة.

الطيف الثالث

التصنيف	υ' cm^{-1}	الحرف
مد C-H (أليفتيك)	3020	A
مد C-H (مشبع)	2920	B
مد C-H ($N-CH_3$)	2830	C
مد C=O (أميد ثالوثي)	1650	D

يوضح هذا الطيف عدم ظهور N-H، ولسبب التماثل لايظهر شريط لذبذبة C=C.

مثال 42 :

بين أي العبارات التالية صحيحة؟.

أ - أشرطة إمتصاص كل من C = N، N = N قوية جداً.

ب- أشرطة C = N أقوى كثيراً من أشرطة N = N.

ج- أشرطة كل من C = N، N = N ضعيفة جداً.

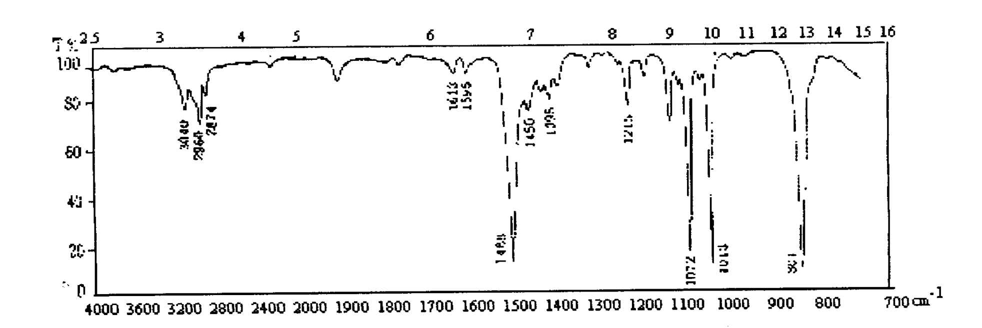
الحل :

العبارة (ب) هي الصحيحة. تذكر أن شدة الإمتصاص تعتمد على مقدار تغـــير عــزم ثنائي القطب أثناء التذبذب.

مثال 43 :

إستنتج تركيب الصيغ الكيميائية الموضحة على كل طيف من الأطياف التالية:

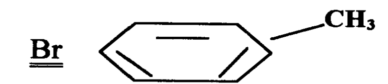
طيف (1): C_7H_7Br



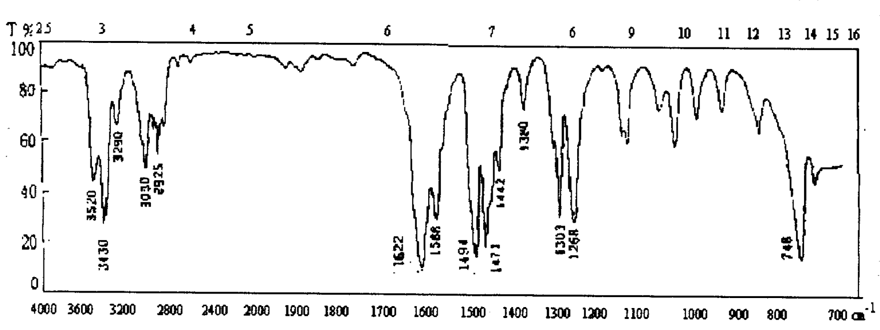
الحل :

υcm-1	التصنيف
3040	تردد المد CH عطري Parasubstitution
2960 2874	تردد المد للميثيل CH
2000-1600	شكل يؤكد وجود إحلال بارا
1613 1595 1488	حلقة الفينيل
1450	ميثيل وحلقة فينيل
1395	ميثيل
1215 1072 1013	تردد إنحناء CH للفينيل فى المستوى
801	تردد إنحناء CH خارج المستوى

هذه الترددات تدل على أن حلقة الفينيل بها إحلال بارا (Para) و التركيب الصحيح للصيغة الكيميائيـــة C_7H_7Br هي P-Bromotoluene.



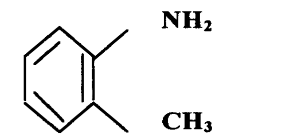
طيف (2): C_7H_9N



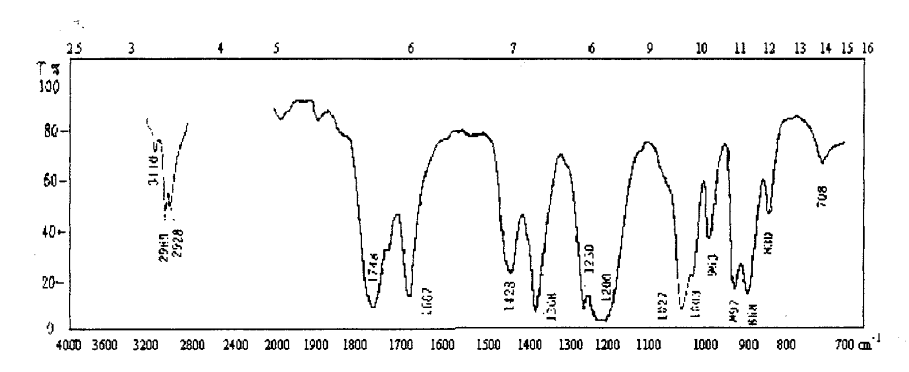
الحل :

υcm^{-1}	التصنيف
3520 3430	تردد المد NH_2
3290	تردد المد NH (مترابط)
1620	تردد إنحناء NH_2
1588 1494 1471 748	O. Substituted Phenyl
1442 1380	ميثيل
1268	تردد مد C-N

التركيب الصحيح للصيغه الكيميائية C_7H_9N هو O.Toluidine.



طيف (3): $C_5H_8O_2$



الحل :

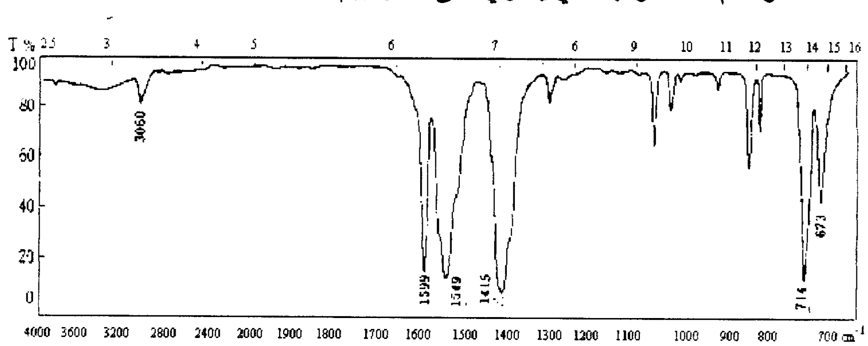
υcm^{-1}	التصنيف
3110	تردد المد $=CH_2$
2989 2928	تردد المد $- CH_3$
1748	تردد مد $C = O$ (استر فينيل)
1667	تردد مد $C = C$
1428 1368	تردد إنحناء CH_3 ، CH_2
1250 1200	تردد مد لا تماثلي $=C -C=$
1027	تردد مد تماثلي $=C -C=$
868	تردد إنحناء خارج المستوى CH

التركيب الصحيح للصيغة الكيميائية $C_5H_8O_2$ **ISO Propenyl acetate**

$$CH_2=C(CH_3)-O-CO-CH_3$$

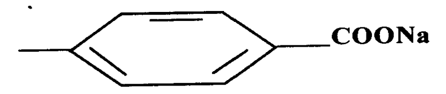
مثال 44 :

اذكر اسم هذا المركب الذي يحتوي على الصوديوم.



الحل :

أشرطة الامتصاص عند الترددات : $3060 cm^{-1}$، 1599، 714، 673 يدل على وجود حلقة فينيل أحادية الإحلال. والشريطان عند الترددين $1549 cm^{-1}$، 1415 يدلان على وجود أيون لكربوكسيلات. وهذا يدل على أن المركب هو Sodium Benzoate.



مثال45 :

فى طيف المواد العطرية، إكتب ترددات المد لذبذبة الحلقة وترددات ذبذبات الانحناء C-H خارج المستوى.

الحل:

ترددات المد للحلقة $1600,1500 cm^{-1}$.

ترددات ذبذبة الإنحناء C-H خارج المستوى $600 cm^{-1}$ - 900.

مثال 46 :

إذا كان تردد الذبذبة الأساسية لجزيء HI^{127} يساوى $2309.5 cm^{-1}$، إوجد قيمة ثابت قوة الرابطة.

الحل:

$$\upsilon' = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{1 \times 127}{1 + 127} \times \frac{1}{6.023 \times 10^{23}} = 1.65 \times 10^{-24}$$

$$2309.5 = \frac{1}{2\times3.14\times3\times10^{10}}\sqrt{\frac{K}{1.65\times10^{-24}}}$$

$k = 312.38 \times 10^{3}\ \ gs^{-2}$

مثال 46 :

إختار ثلاثة ترددات من الترددات التالية تظهر أشرطتها في طيف مركب عطري:
.3150, 2960, 1700, 1610, 1480, 1440, 900, 775cm^{-1}

الحل:

الترددات التي تظهر في طيف مركب عطري هي:
.775, 1480, 1610, 3150 cm^{-1}

مثال47 :

إذكر لماذا تظهر ذبذبات C-H, N-H, O-H, S-H عند ترددات أعلى من ترددات الذبذبات الأخرى؟

الحل:

لأن ذرة الهيدروجين أخف من الذرات الأخرى الأثقل نسبياً.

مثال48 :

علل لماذا يمتص أول أكسيد الكربون عند 2143cm^{-1}.

الحل:

يمتص أول أكسيد الكربون عند $2143cm^{-1}$ وهذا التردد قريب مـــن تـــردد الرابطـــة الثلاثية C≡C مما يدل على أن رتبة الرابطة فى أول أكسيد الكربون ثلاثية وهذا هو السبب.

مثال49 :

إستنتج إسم المركب المجهول من الترددات و التصنيفات المبينة في كل جدول.

الحل:

(١)

التصنيف	التردد vcm^{-1}
أندول N-H (Indole)	3400
شريط الأمونيوم NH_3^+ -	3040
شريطان مميزان لحمض الأمينو Amino Acid وأملاح الأمين الأولى	2100 و2500
حمض الأمينو Amino Acid I	1665
من المحتمل أن يكون Anyl Group	1610
حمض الأمينو Amino Acid II ومجموعة الكربوكسلات المؤينة CO_2-	1590
إلتواء NH_3^+-	1550
إنحناء C-H خارج المستوى	740 أو 750

الحل:

المركب هو:

CO_2^-

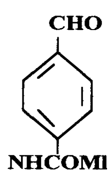
N NH_3^+

(٢)

التصنيف	التردد vcm^{-1}
أميد ثانوى NH	3300 و 3260
أميد ثانوى	3190 و 3110
أريل (Aryl)C-H	3060
ألدهايد C-H	2810 و2730
ألدهايد C=O، أميدا I	1695 و1680
حلقة بنزين	1600
أميدII	1535
حلقة بنزين	1510
بنزين ثنائى الاحلال(بارا)	835

الحل:

المركب هو



(٣)

التصنيف	التردد vcm^{-1}
تردد مد C-H العطرية	3060 و3040 و3020
تردد مد C-H مشبعة	2938 و2918 و2860
أشرطة مميزة للفينول أحادي الإحلال	2000-1600
تردد مد C=C العطرية	1600 و1584 و1493
تردد إنحناء C-H العطرية والأليفاتية	1452

أربعةHمتجاورة على الفينيل	756و702

الحل:

المركب هو

$C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$

مثال50 :

إذكر إسم المركب غير العضوي الذي يعطى طيف إمتصاصه للأشعة تحت الحمراء أشرطة عند الترددات التالية: cm^{-1} ٧٠٠و ٨٧٠ و ١٤٥٠.

الحل:

المركب هو كربونات الكالسيوم.

ملخص للمراجعة
Revision Summary

• C : سرعة انتشار الموجات الكهرومغناطيسية في الفراغ.

$C = 3 \times 10^8$ m/s

• υ التردد : عدد الدورات في الثانية الواحدة ووحدته (هرتز) CPS(Hz).

• υ' العدد الموجي : عدد الموجات لكل سنتيمتر ووحدته مقلوب السنتيمتر آي cm^{-1}.

• λ الطول الموجي : المسافة بين قمتين متتاليتين.

$$C = \lambda\upsilon \qquad \lambda = \frac{1}{\upsilon'} \qquad \lambda = \frac{C}{\upsilon}$$

• E : طاقة الأشعة الكهرومغناطسية.

$$E = h\,\upsilon = h\,\frac{C}{\lambda} = hc\upsilon'$$

علماً بأن

$$E_e = 10^3\,E_v = 10^6\,E_r$$

حيث h ثابت بلانك.

• التردد في حالة ذبذبة المد، مثل $C - H$، يساوي:

$$\upsilon' = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{f}{\mu}}\ cm^{-1}$$

حيث μ هي الكتلة المختزلة وتساوي:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

و m_1 هي كتلة الذرة الأولى وm_2 هي كتلة الذرة الثانية وf هو ثابت القوة.

- عدد ذبذبات الجزيء الأساسية تساوي:
  أ - $3N - 6$ في حالة الجزيء غير الخطي.
  ب - $3N - 5$ في حالة الجزيء الخطي.

- لكي تمتص المجموعة الجزيئية الأشعة الكهرومغناطيسية يجب حدوث تغير في عزم ثنائي القطب للمجموعة أثناء التذبذب. وتعتمد شدة امتصاص هذه المجموعة على مقدار التغير في عزم ثنائي القطب حسب العلاقة التالية.

$$A \, \alpha \left(\frac{d\mu}{dr}\right)^2$$

حيث A هي الامتصاصية وμ عزم ثنائي القطب وr هي المسافة بين الذرات .هذه هي قاعدة الانتقاء من وجهة نظر الميكانيكا الكلاسيكية. والقانون الذي يحكم الانتقالات بين مستويات الطاقة للمتذبذب التوافقي ثنائي الذرة هو $\Delta v = \pm 1$. حيث v العدد الكمي التذبذبي.

- الروابط الأيونية لا تمتص الأشعة تحت الحمراء بينما تمتصها الروابط التساهمية.

- تنقسم الذبذبات الأساسية إلى ذبذبات مد وذبذبات انحناء وتنقسم ذبذبات المد إلى تماثلية ولا تماثلية، ويقال لذبذبة المد أنها أحادية الرابطة أو ثنائية الرابطة أو ثلاثية الرابطة حسب عدد الروابط. وتكون ذبذبة الانحناء في المستوى أو خارج المستوى. أنواع ذبذبة الانحناء هي:
  أ- ذبذبة التواء ب- ذبذبة تمايل ج- ذبذبة تمرجح د- ذبذبة لي.

- يعتمد تردد المد على شدة الرابطة وكتلة كل من الذرتين في نهايتي الرابطة. و يكون تردد الرابطة X-H أعلى من ترددات الرابطة X - Y حيث X، Y يمثلان ذرة الكربون، الأكسجين أو النيتروجين. وتزداد قيمة التردد بزيادة عدد الروابط أي أن:

$$\upsilon_{x \equiv y} > \upsilon_{x = y} > \upsilon_{x - y}$$

• ذبذبات الانحناء خارج المستوي C - H في المركبات غير المشبعة يظهر لها أشرطة قوية في المدى $1000\ cm^{-1}$ - 600. وهذه الذبذبات ذات أهمية خاصة في التعرف على نموذج الإحلال في مركبات الكينات وحلقة البنزين.

• تظهر أشرطة امتصاص ذبذبة المد C-H في المدى من $3200\text{-}2700\ cm^{-1}$:

a- تظهر أشرطة امتصاص ذبذبة المد C-H بعد $3000\ cm^{-1}$ عندما تكون ذرة الكربون غير مشبعة أو في حالة وجود مركبات تحتوى على هالوجينات.

b - تظهر هذه الأشرطة قبل $3000\ cm^{-1}$ عندما تكون ذرة الكربون مشبعة.

C - تظهر هذه الأشرطة قبل وبعد $3000\ cm^{-1}$ عندما تكون ذرة الكربون مشبعة وغير مشبعة.

d - ظهور شريط عند حوالي $1455\ cm^{-1}$ يدل على وجود CH_3 و/ أو CH_2.

e - ظهور شريط بالقرب من $1375\ cm^{-1}$ يدل على وجود $C - CH_3$.

f - ظهور شريط متوسط الشدة عند حوالي $725\ cm^{-1}$ يدل على وجود سلسلة من أربعة أو أكثر من مجموعات المثيلين المتجاورة.

g - وجود أو عدم وجود أشرطة امتصاص عند $1500\ cm^{-1}$، $1600\ cm^{-1}$ يدل على وجود أو عدم وجود المركبات العطرية.

h - وجود شريط متوسط الشدة في المنطقة من $1650\text{–}1610\ cm^{-1}$ يشير إلى وجود مركبات الأليفين .

j - وجود شريط ضعيف الشدة عند حوالي $2210\ cm^{-1}$ أو شريط متوسط الشدة عند $3250\ cm^{-1}$ أو شريط متوسط الشدة عند $2115\ cm^{-1}$ يدل على مشتقات الأسيتيلين.

• تظهر أشرطة امتصاص مجموعة C = O دائماً قوية وتستخدم تردداتها في التعرف على نوع مركب الكربونيل. ويعتمد موضع الأشرطة على قيمة السالبية الكهربائية للذرات المتصلة بمجموعة الكربونيل.

• تتميز أطياف الكحوليات والفينولات بوجود امتصاص قوي في المنطقة أعلى من $3000\ cm^{-1}$ وكذلك في منطقة البصمة، وهذه الامتصاصات تابعة لترددات المد O-H و C-O على التوالي.

- لاحظ أن تردد ذبذبة O - H يعتمد على شدة الترابط الهيدروجيني. و تردد ذبذبة المد N-H في الأمين الأولي والثانوي يظهر في نفس منطقة امتصاص تردد ذبذبة المد O-H ويتأثر أيضاً بالترابط الهيدروجيني، ولكن اتساع شريط امتصاص N - H يظهر دائماً أضيق من اتساع شريط امتصاص O-H ويمكن كذلك الرجوع إلى منطقة امتصاص ذبذبة الانحناء N - H حيث يظهر للأمين الأولي شريط امتصاص فى المنطقة $1580 - 1650\ cm^{-1}$.

- يمكن التعرف على مركب الإيثر في المركبات التي تحتوي على الأكسجين باستبعاد C=O و O - H والدليل الوحيد القوى على وجود الايثر هو وجود امتصاص قوى في المنطقة $1000 - 1250\ cm^{-1}$ الناتج من امتصاص الرابطة C - O.

- يستدل على وجود مجموعة النيترو من ظهور الشريطين القويين بالقرب من $1370 cm^{-1}$ و $1550\ cm^{-1}$. يظهر للمجموعتين N=N، C=N أشرطة امتصاص إما ضعيفة أو متوسطة الشدة بالقرب من $1600\ cm^{-1}$ ناتجة عن تمدد الرابطة.

- تمتص مجموعة C ≡N عند التردد $2250\ cm^{-1}$.

- يمكن التعرف على RS-H من وجود شريط ضعيف ناتج عن تردد المد SH بالقرب من $2500 cm^{-1}$.

- يمكن تمييز مركبات الكيتونات والألدهايد من تردد ذبذبة المد C-H للمجموعة CHO. وأهم الملامح المميزة لهذه المجموعات تردد ذبذبة المد C=O. والترابط الهيدروجيني والاقتران، و[في حالة الكيتونات] زاوية الرابطة C-CO - C تلعب دوراً كبيراً في هذه الحالة.

- تظهر أشرطة امتصاص مجموعة الكربونيل في مركبات الأميد عند ترددات منخفضة.

- توجد ترددات ذبذبة مد الكربونيل في أحماض الكربوكسيل عند ترددات منخفضة نسبياً، لأنها توجد في معظم حالات القياس على هيئة جزيئات ثنائية الذرة ذات روابط هيدروجينية [Hydrogen bonded dimer].

- كما تظهر أشرطة ذبذبة المد O - H عريضة جداً لدرجة أنها يمكن أن تغطى منطقة ذبذبة المد C - H. ويظهر لأيونات الكربوكسيلات شريطا امتصاص أحدهما تماثلي والآخر لا تماثلي.

- تظهر أشرطة ذبذبة مد مجموعة الكربونيل في مركبات الإستر عند ترددات أعلى من ترددات نفس المجموعة في مركبات الكيتون ولكن أشرطة امتصاص C= O لهذه المركبات تظهر في نفس المنطقة. ويساعد على التفريق بينهما ظهور شريط امتصاص قوى لذبذبة المد C- O في منطقة البصمة لمركبات الإستر.

- أما أشرطة امتصاص C = O لهالوجينات حمض الكربوكسيل فتظهر عند ترددات عالية بينما تظهر أشرطة امتصاص نفس المجموعة للأنهيدرايد عند نهاية منطقة امتصاص مجموعة الكربونيل.

- لاتتفق مادتان في طيف امتصاصهما. لكل مادة طيف وحيد خاص بها يميزها عن أطياف المواد الأخرى.

- وجود شريط امتصاص في منطقة ما لا يؤكد وجود مجموعة وظيفية معينة ولكن عدم وجود امتصاص في منطقة ما يؤكد عدم وجود المجموعات التى من المحتمل أن تمتص في هذه المنطقة.

- أشرطة امتصاص المواد غير العضوية قليلة وعريضة.

- ومعرفة الخواص الفيزيقية للمادة المجهولة مثل اللون، ودرجة الانصهار وكذلك مصدر العينة يساعد على التعرف عليها.

- من أهم نتائج اللاتوافق ظهور أشرطة ضعيفة عن مضاعفات الترددات الأساسية وتراكيبها أو الفرق بينها.

- تظهر الأشرطة الساخنة عند درجات الحرارة العالية.

- ليس من الضروري استخدام جميع الأشرطة التي تظهر في تفسير الطيف، لأن بعض الأشرطة ربما تنشأ عن مضاعفات ترددات الذبذبات الأساسية أو تراكبها أو الفرق بينها، كما تنتج بعض الأشرطة نتيجة التزاوج بين الذبذبات الأساسية، لذلك لايمكن تصنيف هذه الأشرطة لمجموعات وظيفية معينة.

- تظهر أشرطة H_2O عند حوالي cm^{-1} 3350، 1645.

- يظهر في طيف البلمرات عدد أشرطة أقل و أضعف من عدد وشدة الأشرطة في طيف المونومر.

أسئلة عامة

1- يختلف شكل طيف المادة الصلبة المسجلة على هيئة مسحوق في أقراص بروميد البوتاسيوم عن طيفها المسجل كمسحوق في زيت معدني Mull ما هي أسباب حدوث هذه الاختلافات؟.

2- كيف يمكنك تحديد نوع و موضع الإحلال في مشتقات حلقة البنزين؟.

3- عرف ظاهرة رنين فرمى واشرح السبب في حدوثها.

4- اذكر متى يحدث الشريط الساخن؟.

5- اشرح أصل الأطياف الجزيئية.

6- ماهى النتائج المترتبة على وجود اللاتوافق؟.

7- ما الفرق بين تردد المد وتردد الانحناء؟.

8- اذكر الطرق التي يمكن استخدامها في تحضير العينة قبل قياس طيف امتصاصها.

9- اكتب نبذة عن تأثير الرابطة الهيدروجينية على أطياف الأشعة تحت الحمراء.

10- تمتلك هالوجينات الهيدروجين ترددات الذبذبات الأساسية التالية :

HI (2309.5 cm^{-1})، HBr (2649.7 cm^{-1})،

HCl (2966.9 cm^{-1})، HF (4141.3 cm^{-1}) .

أوجد ثابت القوة للروابط هيدروجين وهالوجين. وإذا استبدل الهيدروجين في الهالوجينات السابقة بالديبوتيريوم، فما هي ترددات الذبذبات الأساسية لهالوجينات الديوتيريوم؟.

11- رتب ترددات الذبذبات التالية من الأعلى الى الأقل:

a- مد C- H	d- انحناء CH_2
b- مد C-D	e- مد C = C
c- مد C = C	f- انحناء H C

12- عند أي درجة حرارة يكون عدد الجزيئات في المستوى التذبذبي V=1 مساويا لنصف عدده في المستوى التذبذبي V= 0؟ علما بأن التذبذب الأساسي لهذا الجزيء يظهر عند 4395 cm^{-1} .

13- أثبت أن ثابت الدوران B يساوى $\frac{h}{8\pi^2 IC}$، حيث h ثابت بلانك وI عزم القصور الذاتي وC سرعة الضوء.

14- اثبت أن الطيف الدوراني الخاص للجزيء ثنائي الذرة يتكون من سلسلة من الخطوط ذات الأعداد الموجية 2 B، 4 B، 6 B مع وجود فاصل ثابت بين الأعداد الموجية مقداره 2B.

15- اثبت كيف يمكن حساب عزم القصور الذاتي للجزيء ثنائي الذرة من الطيف الدوراني الخالص له؟

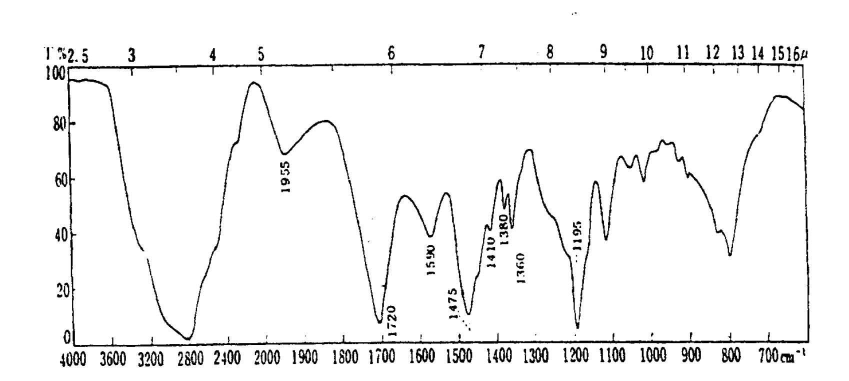
16- اذكر العوامل الخارجية التي تؤثر على ترددات الأنماط التذبذبية للجزيئات المركبة.

17- اذكر العوامل الداخلية التي تؤثر على ترددات الأنماط التذبذبية للجزيئات المركبة.

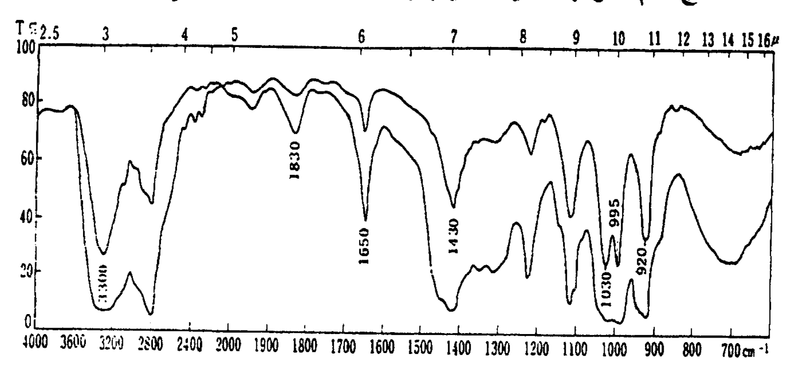
18- اذكر كيف يمكن قياس سمك الخلية المستخدمة لقياس طيف السوائل وهى خالية؟

19- اذكر كيف يمكن قياس عمق النفاذ في العينة في حالة قياس أطياف الانعكاس الكلى الموهن؟.

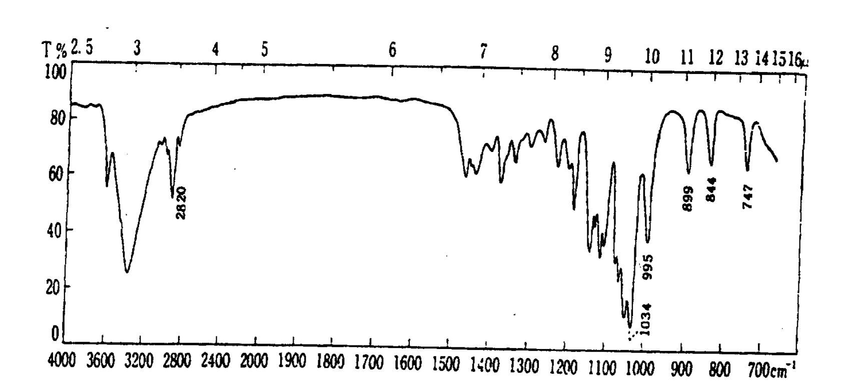
20 – استنتج اسم المركب للصيغة الكيميائية $C_6H_{13}O_2N{\cdot}HCl$ للطيف التالي.



21 – استنتج اسم المركب للصيغة الكيميائية $C_3H_6O_2$ للطيف التالي.



22 – اذكر نوع المركب الذي يعطي الطيف التالي.



المراجع

1. Bellamy, L.J., The Infrared Spectra of Complex Molecules, Methuen, London (vol. 1, 3rd edn., 1975; Vol. 2, 1980).

2. Cross, A.D. and Jones, R.A., Introduction to Practical Infrared Spectroscopy, Butterwoths, London (3rd edn, 1969).

3. Willian Kemp, Organic Spectroscopy, 3rd edition, Chapman &Hall (1991).

4. Robert P. Bauman, Absorption Spectroscopy, John Wiley & Sons, Inc., New York (1963).

5. Hill R.R. and Rendell D.A.E., The Interpretation of Infrared Spectra, Heyden & Son L.t.d., (1975).

6. Rao C.N.R., Chemical Applications of Infrared Spectroscopy, Academic Press New York and London (1963).

7. Siester H.W. and Holland-Moritz K., Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers, Mareel Dekker, Inc., New York and Basel (1980).

8. Dudley H. Williams and Lan Fleming, Spectroscopic Methods in Organic Chemistry, McGraw Hill Book Company (U.K.) England (1964).

الثوابت الأساسية
Constants

$C = 3x\ 10^8$ m/s	سرعة الضوء	Velocity of light
$\mu_0 = 1.256x10^{-6}$ Hm^{-1}	نفاذية الفراغ	Permeability of space
$\in_0 = 8.85x\ 10^{-12}$ Fm^{-1}	سماحية الفراغ	Permitivity of space
$G = 6.67x10^{-1}$ Nm^2/Kg^2	ثابت الجاذبية	Gravitational constant
$K = 1.38x10^{-23}$ J/K	ثابت بولتزمان	Boltzman constant
$-e = -1.602x10^{-19}$ C	شحنة الإلكترون	Electron charge
$m_e = 9.11x10^{-31}$ Kg	كتلة الإلكترون	Electron mass
$m_p = 1.675x10^{-27}$Kg	كتلة البروتون	Proton mass
$R_H = 1.1x10^7$ /m	ثابت رايدبرج	Rydberg constant
$h = 6.626x10^{-34}$ Js	ثابت بلانك	Planks constant
$N = 6.02x10^{23}$ mol^{-1}	عدد أفوجادرو	Avogadro's number
$R = 8.314JK^{-1}mol^{-1}$	ثابت الغاز للجرام الجزيء	Gas constant
$a.m.u. = 1.66x10^{-27}$Kg	وحدة الكتلة الذرية	Atomic mass unit

كسور ومضاعفات الوحدات

الكسر	المعامل	الرمز
10^{-1}	Deci	d
10^{-2}	Centi	C
10^{-3}	mili	m
10^{-6}	micro	u
10^{-9}	nano	n
10^{-12}	pico	p

10^{-15}	femto	f
10^{-18}	atto	a

المعاملات	البادئة	الرمز
10	deka	da
10^{2}	hecto	h
10^{3}	kilo	k
10^{6}	mega	M
10^{9}	giga	G
10^{12}	tetra	T
10^{15}	peta	P
10^{18}	exa	E

Dictionary

-A-	
Absolute	مطلق
Absorb	يمتص
Absorbance	امتصاصية
Absorption	امتصاص
Absorption band	شريط الامتصاص
Absorption spectrum	طيف الامتصاص
Absorptivity	معامل الامتصاص
Acid	حامض
Adsorption	امتزاز
Alifatic	أليفاتية
Alkane	ألكينات
Alkene	ألكانات
Alkyl	ألكايل
Alternating	متناوب
Alternator	مناوبة
Amorphous	غير متبلور
Amplifier	المضخم
Amplitude	السعة
Amplitude of vibration	سعة الذبذبة
Analyser	محلل
Analysis	تحليل
Anharmonic oscillator	مذبذب لا توافقي
Anharmonicity	ألا توافق
Apparent	ظاهري
Aromatic	عطري

Asymmetry	لاتماثلى
Atom	ذرة
Atomic number	العدد الذرى
Attenuated total reflectance	الانعكاس الكلى الموهن
Attenuation	توهين
Attenuator	موهن
automatic controller	منظم أوتوماتيكي
Avogadro's number	عدد أفوجادرو
-B -	
Band	شريط
Band spectrum	الطيف الشريطي
Barrier	حاجز
Base	قاعدة
Bending	انحناء
Beam of light	حزمة ضوئية
Bond	رابطة
Broad	عريض
Bound electron	إلكترون مقيد
-C-	
Cell	خلية
Chain	سلسلة
Characteristics	خصائص
Charge	شحنة
Charge carrier	حاملة الشحنات
Coefficient	معامل
Coherent	مترابط
Cohesion	تماسك

Collimator	مجمع
Comparison spectrum	طيف المقارنة
Compressible	قابل للانضغاط
Concept	مفهوم
Conduction	توصيل
Covalent bond	رابطة تساهمية
Crystalline material	مادة متبلورة
-D-	
Data	بيانات
Decay	انحلال
Deconvolution	فك المطويات
Definition	تعريف
Deformation	إلتواء
Density	كثافة
Derivative	مشتق
Destruction	هدام
Detection	كشف
Detector	كاشف
Deviation	انحراف
Dielectric	عازل
Diffraction	حيود
Diffuse	انتشار
Dilution	تخفيف
Dimension	أبعاد
Dipole	ثنائي القطب
Dipole moment	عزم ذى القطبين
Disc	قرص

Discharge Tube	**أنابيب تفريغ**
Displacement	**ازاحة**
Dissociation	**تفكك**
Dissolve	**يذيب**
Distortion	**تشويه**
Distribution	**توزيع**
Donor	**مانح**
Doublet	**ثنائية**
-E-	
Electro magnetic spectrum	**طيف كهرومغنطيسي**
Electromagnetic waves	**موجات كهر ومغناطيسية**
Electron	**إلكترون**
Electron shell	**قشرة إلكترونية**
Electron spin	**لف الإلكترون**
Electron transition	**انتقال إلكتروني**
Electronic band spectra	**أطياف الشرائط ألإلكترونية**
Electrostatic induction	**تأثير كهروستاتيكي**
Elongation	**استطالة**
Emission	**انبعاث**
Emulsion	**مستحلب**
Energy	**طاقة**
Energy levels	**مستويات الطاقة**
Enlarged	**مكبر**
Evaporation	**تبخير**
Excited	**مستثار**
Experiment	**تجربة**

-F-	
Factor	عامل
Falling	ساقط
Field of plane mirror	مجال مرآة مستوية
Film	غشاء
Filter	مرشح
Fine	دقيق
Fixed axis of rotation	محور ثابت للدوران
Force	قوة
Force constant	ثابت القوة
Free vibration	ذبذبات حرة
Frequency	تردد
Fundamental	أساسي
-G-	
Gas	غاز
Grain	حبة
Grating	محزوز
-H-	
Half	نصف
Half band width	قيمة عرض نصف الشريط
Heavy hydrogen	هيدروجين ثقيل
Homogeneous	متجانس
Humidity	رطوبة
Hyper fine spectrum	طيف فائق الدقة
-I -	
Impurity	شائبة
Incidence	سقوط

Incident light	ضوء ساقط
Index of refraction	معامل الانكسار
Indicator	دليل
Inert gas	غاز خامل
Infra-red	تحت الحمراء
Intensity	شدة
Interaction	تفاعل
Interference	تداخل
Invisible	غير مرئي
-J-	
Junction	وصلة
Joule	جول
-K-	
Kilocalorie	كيلو سعر
Kaysler	وحدة مقلوب السنتيمتر
Kilogram	كيلوجرام
-L-	
Lamp	مصباح
Lattice	شبكة
Length	طول
Linkage	ارتباط
Line spectrum	طيف خطى
Level	مستوى
Laser beam	شعاع ليزري

-M-	
Machine	آلة
Magnification	تكبير – تضخيم
Magnitude	مقدار
Mass	كتلة
Matter	مادة
Mechanism	ميكانيكية
Medium	وسط
Membrane	غشاء
Method	طريقة
Microscope	مجهر
Microscopic	مجهري
Microwave	موجات دقيقة
Migration of ions	هجرة الأيونات
Millimicron	ملي ميكرون
Mineralogy	علم المعادن
Mirror	مرآة
Miscibility	امتزاجية
Mixture	مخلوط
Mobility	تحركيه
Moderator	ملطف
Modification	تعديل
Modulus	معامل
Molecule	جزيء
Monochromatic	وحيد اللون
Monovalent	أحادى التكافؤ
Motion	حركة
Metallic bond	رابطة فلزية

Magnification	تكبير
Monochromatic light	ضوء أحادى اللون
-N-	
Near	قريب
Negative	سالب
Neutral	متعادل
Neutral molecule	جزيء متعادل
Non-polar	لا قطبي
Normal spectrum	طيف عادى
Nuclear	نووي
Nuclear energy	طاقة نووية
Nuclei	نوى
Nucleus	نواة
-O-	
Object	شئ
Ohm	أوم
Opacity	عتامة
Opaque	معتم
Open circuit	دائرة مفتوحة
Orbit	مدار
Orbital	مدارى
Orbital electron	إلكترون مدارى
Original	أصلى
Oscillation	ذبذبة
Oscillator	متذبذب
Out of plane	خارج المستوى

Output	ناتج
Overlapping	تراكب
Overtones	توافقيات
Optical path	مسار الضوء
Order	ترتيب
-P-	
Pole	قطب
Potential	جهد
Pressure	ضغط
Phase	طور
Phase change	تحول طوري
Partial	جزئي
Plane of vibration	مستوى الاهتزاز
Parallel ray	شعاع متوازي
Perfect	مثالي
Particle	جسيم
Period	دورة
Permeability	نفاذية
Phenomenon	ظاهرة
Piston	مكبس
Plane mirror	مرآة مستوية
Plank constant	ثابت بلانك
Plutonium	بلوتونيوم
Point source	مصدر نقطي
Polar	قطبي
Polar molecule	جزيء قطبي
Polar solvent	مذيب قطبي

Pole strength	قوة القطب
Polished	مصقول
Positive pole	قطب موجب
Potential diagram	حاجز الجهد
Primary	أولى
Prism	منشور
Probable error	خطأ محتمل
Propagation of light	انتشار الضوء
Pulse	نبضة
Pump	مضخة
Pure spectrum	طيف نقى
-Q-	
Qualitative	وصفى
Quantitative	كميَ
Quantization	تكمية
Quantized	مكماة
Quantum numbers	أعداد كمية
Quanta	كمات
-R-	
Radiation	إشعاع
Random	عشوائي
Range of Penetration	مدى الإختراق
Rare earth element	عناصر الأرض
Reduced mass	الكتلة المختزلة
Recorder	مسجل
Refractive index	معامل انكسار

Region	**منطقة**
Resonance	**رنين**
Resolution	**تحليل**
Resolving Power	**قوة التحليل**
Restoring force	**القوة الرادة (المرجعة)**
Rigid	**صلد**
Rocking vibration	**نبذبة تمرجح**
Rotator	**دوار**
Rotation	**دوران**
Rule	**قاعدة**
-S-	
Sample	**عينة**
Secondary	**ثانوي**
Selection rule	**قانون الإنتقاء**
Sector mirror	**مرآة مقطعة**
Sensitive	**حساس**
Substitution	**إحلال**
Single	**مفرد**
Single bond	**رابطة أحادية**
Simple harmonic motion	**حركة توافقية بسيطة**
Signals	**إشارات أو ومضات**
Slit	**شق**
Sharp	**حاد**
Shoulder	**كتف**
Short waves	**موجات قصيرة**
Strong	**قوى**
Specular	**منظاري**

Spectrophotometer	مطياف
Spectra	أطياف
Spectrum	طيف
Spring	زنبرك
Solid	جامد
Solution	محلول
Solvent	مذيب
Solute	مذاب
Source	مصدر
Stretching vibration	ذبذبة مد
Scattering	إسقطارة
Scheme	مخطط
Shear strength	قوة القص
Solid	جامد
Solid stale	الحالة الصلبة
Spectral notation	الرموز الطيفية
Spectroscopy	علم الأطياف
Spin	اللف الذاتي
Splitting	إنفصام
Stale	حالة
Strain	إنفعال
Stress	إجهاد
Symmetry	تناظر (تماثل)
System	نظام
-T-	
Tertiary	ثالوثي
Thermal radiation	أشعة حرارية

Thermocouple	إزدواج حراري
Transform	يحول
Transition	انتقال
Transparent	متغذ
Transmittance	نفاديه
Trivalent	ثلاثي التكافؤ
Tetragonal	مربع قائم
Thin film	غشاء رقيق
Triclinic	ثلاثي الميل
Trigonal	ثلاثي التناظر
-V-	
Vibration	ذبذبة
Velocity of light	سرعة الضوء
Vision	رؤية
Visible	مرئي
Vapour phase	طور البخار
-W-	
Wavelength	طول الموجه
Wave numbth	عدد موجي
Wave amplitude	سعة الموجة
Wave function	دالة الموجة
Weak	ضعيف
Wagging vibration	ذبذبة تمايل